

Titre: Développement thermodynamique de la graphitation pour la
réduction des émissions primaires de CO₂ et de CO lors de
l'électrolyse de l'aluminium
Title:

Auteur: Philippe Ouzilleau
Author:

Date: 2019

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Ouzilleau, P. (2019). Développement thermodynamique de la graphitation pour la
réduction des émissions primaires de CO₂ et de CO lors de l'électrolyse de
l'aluminium [Thèse de doctorat, Polytechnique Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/3797/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/3797/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:** Patrice Chartrand
Advisors:

Programme: Génie métallurgique
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

**Développement thermodynamique de la graphitisation pour la réduction des
émissions primaires de CO₂ et de CO lors de l'électrolyse de l'aluminium**

PHILIPPE OUZILLEAU

Département de génie chimique

Thèse présentée
en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*
Génie métallurgique
Janvier 2019

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Cette thèse intitulée :

**Développement thermodynamique de la graphitisation pour la réduction des
émissions primaires de CO₂ et de CO lors de l'électrolyse de l'aluminium**

présentée par

OUZILLEAU Philippe

en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*

a été dûment acceptée par le jury

d'examen constitué de :

PELTON Arthur, président

CHARTRAND Patrice, membre et directeur de recherche

ROCHEFORT Alain, membre

BONNAMY Sylvie, membre externe

DÉDICACE

À ma famille

REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier en premier lieu mon directeur de recherche, Patrice Chartrand, pour m'avoir permis de conduire le présent projet de recherche doctoral avec toute la liberté intellectuelle nécessaire à sa réussite. Patrice, je retiendrai de mon passage avec toi l'importance de la rigueur en science et du souci de ne rien laisser au hasard (bien que parfois, il faut savoir prendre quelques risques, mais pas trop). Merci pour les opportunités de collaboration que j'ai pu développer en voyageant un peu partout pour démontrer la valeur de nos travaux thermodynamiques. Et finalement, merci de ta patience avec moi. Je sais que je suis pas l'étudiant le plus simple à vivre que tu ais eu à encadrer.

Ensuite, j'aimerais remercier mon codirecteur non officiel, Marc Monthioux, pour sa grande patience avec moi depuis mes débuts en science du carbone. Il est évident que le présent projet doctoral n'aurait pu aboutir de la manière dont il l'a fait si tu n'avais pas investi autant de temps à commenter et corriger ma recherche (de manière directe et indirecte). Je considère maintenant que ce que je connais du carbone, c'est en majeure partie grâce à nos innombrables discussions depuis les 5 dernières années. De plus, merci de m'avoir impliqué dans la belle communauté francophone du carbone. J'aimerais aussi remercier Roland Pellenq et Gérard Vignoles de la SFEC (Société Francophone d'Étude des Carbones) pour m'avoir permis de rejoindre leurs colloques annuels à titre de présentateur. J'aimerais aussi remercier Malcolm Heggie et Gareth Neighbour pour de nombreuses discussions scientifiques enrichissantes. J'aimerais aussi remercier Gervais Soucy, Hans Darmstadt et Marie-Josée Chollier et toute l'équipe du centre de caractérisation des matériaux (CCM) de l'Université Sherbrooke pour leur soutien dans la réalisation des présentes expériences de carbonisation et de graphitisation. Je tiens aussi à remercier mes amis et collègues du centre de recherche en calcul thermochimique (CRCT) pour avoir égayé certains des moments plus solitaires de mon passage au doctorat.

Je veux aussi remercier ma famille et mes amis qui ont été là pour moi dans les moments les plus difficiles de mon doctorat. Jamais je n'oublierai ce précieux cadeau qu'ils m'ont fait en offrant de leur temps pour me donner le support émotionnel nécessaire à la réussite de cet ambitieux projet doctoral. À mon père, je dois la ténacité de ne jamais abandonner tant que l'on croit en ce que l'on fait. À ma mère, je dois la sensibilité de reconnaître mes limites et de ne pas les dépasser. À mon frère, je retiendrai son courage de surmonter nos craintes intérieures pour accomplir les objectifs que l'on se fixe dans la vie.

Et finalement, je remercie mon collègue et grand ami, Aïmen Gheribi, pour tout.

RÉSUMÉ

La carbonisation et la graphitisation sont les procédés les plus importants de la science du carbone. La graphitisation est formellement définie comme la transformation à haute température d'un carbone turbostratique en un carbone graphitique. La carbonisation est définie comme étant le processus de transformation thermique opérant d'un carbone rudimentaire en un carbone relativement plus ordonné (carbone turbostratique). Un carbone rudimentaire est défini comme tout matériau de carbone n'ayant pas subi de traitement thermique dans le but de développer une structure graphénique. Un carbone turbostratique est un carbone graphénique constitué de cristallites dans lesquels les graphènes sont empilés parallèlement entre eux, mais dont la majorité de ces derniers sont en désordre aléatoire rotationnel et/ou en désordre par décalage de translation des plans. Un carbone graphitique est défini ici comme un carbone graphénique dont la majorité des plans de graphène est alignée selon l'empilement ABA de Bernal. Les carbones graphéniques regroupent tout matériau de carbone dont la structure dominante (au sens de la structure majoritaire) est le plan de graphène. Les carbones graphéniques industriels (par exemple, les électrodes carbonées métallurgiques, les graphites nucléaires) sont typiquement obtenus du traitement thermique simple de carbones rudimentaires (par exemple, biomasse, résidus de pétrole). Le traitement thermique de carbones rudimentaires résulte généralement en la formation d'un carbone graphénique selon la tendance irréversible du système thermodynamique à toujours produire une structure s'approchant le plus possible du graphite parfait (sous certaines limitations). Un graphite parfait est défini comme un carbone graphitique dont l'empilement moyen des plans graphénique est idéal (empilement de Bernal). Un tel carbone est caractérisé par la mesure à température ambiante d'un espacement interplanaire moyen des plans de graphène (d_{002}) de 0.3354 nm. Les carbones graphéniques développent rarement un empilement parfait au sein de leur mésostructure, et ce même à la suite d'un traitement thermique extrême. Localement, une paire de plans graphéniques présente soit un empilement parfait ($d_{002} = 0.3354$ nm) ou l'absence totale d'orientation tridimensionnelle ($d_{002} \geq 0.344$ nm). Si la composition chimique d'un carbone turbostratique ne contient pas (ou peu) d'hétéroatomes (oxygène, soufre, azote, hydrogène), l'absence totale d'orientation tridimensionnelle sera caractérisé par une valeur de $d_{002} = 0.344$ nm. En moyenne, si la majorité des paires de plans possède l'empilement de Bernal, le carbone obtenu est dit graphitique. La valeur moyenne du d_{002} de ces carbones graphitiques approche relativement celle de la valeur idéale à température de traitement thermique extrême. Si la majorité des paires ne présente aucun ordonnancement tridimensionnel, le carbone est de structure turbostratique.

Le mécanisme de transformation des carbones rudimentaires en carbones turbostratiques et graphitiques est décrit selon le cadre du modèle turbostratique. Ce modèle fournit une vision d'ensemble fonctionnelle du processus de graphitisation sur l'entière du spectre de température de traitement adéquate. Cependant, certaines lacunes théoriques subsistent toujours au sein de ce modèle. L'une de ces limitations concerne le comportement en température de la matière intercrystalline (appellation équivalente à celle du sous-groupe interreliait) localisée entre les cristallites indépendantes des carbones turbostratiques. Un précédent modèle thermodynamique par Ouzilleau fondé sur le concept d'une cristallite graphénique idéalisée (modèle des cristallites de coke) rapporte le calcul d'une énergie de surface prismatique nulle autour de 2600 K pour ces dernières. La surface prismatique est définie comme la surface d'une cristallite graphénique idéalisée orthornormale aux plans graphéniques d'une cristallite. En accord avec ce précédent calcul, Abrahamson rapporte que l'énergie de la surface basale des cristallites est aussi nulle pour une température de ~ 2500 K. Finalement, cette température critique est remarquablement proche du seuil de température expérimental pour la polygonisation des carbones graphitables (formation soudaine de plans graphéniques quasi-planaires au sein des cristallites sources). Dans le cadre de cette thèse, il est démontré que l'interprétation de ces trois températures comme un seul paramètre thermodynamique critique (T_c) provenant d'un même phénomène physique (l'élimination complète de la matière intercrystalline) résulte en la modélisation satisfaisante de la transformation structurale irréversible du second-ordre vers l'ordre graphitique à longue distance pour un ensemble relativement large de carbones graphitables. Ce modèle (SOST, Second-Order Structural Transformation model) a été validé par la reproduction de données expérimentales telles que le degré strict de graphitisation (P_1), le d_{002} , la résistivité électrique (ρ) et la diffusivité thermique (α) et ce pour un total de 51 carbones graphitables. Concernant les prédictions du d_{002} , un coefficient de qualité de corrélation de type Nash-Sutcliffe de 0.99 a été calculé. Cette valeur est indicative d'un degré de précision quasi-idéal. L'application du modèle SOST est limitée au cas des carbones graphitables et aux températures de traitement thermique entre 2000 et 3300 K.

La seconde contribution d'importance de la thèse porte sur l'extension de la précédente approche thermodynamique primaire de Ouzilleau pour le calcul de l'énergie de Gibbs des cristallites dans la zone haute température ($T > T_c$) du procédé de graphitisation. Cette extension est basée sur l'ajout de la contribution du paramètre d'ordre de la graphitisation au processus de graphitisation, ce dernier découlant naturellement des équations du modèle SOST. Cette modification est une amélioration significative de ce modèle primaire qui était en apparente contradiction avec le processus de graphitisation de par la prédiction d'une énergie de surface négative au-dessus de T_c . En effet, une telle énergie négative serait plutôt associée à un phénomène de dé-graphitisation. Pour corriger le modèle primaire des cristallites de coke,

on représente la structure des carbones graphitables par une description de groupe (angl. *cluster approach*). Sous cette vision, deux groupes se partagent la population d'atomes de carbone : les LMOs de Oberlin (angl. *Local Molecular Orientation clusters*) et les mGBs (angl. *mesoscale grain boundary clusters*). Tel que statué par Oberlin, le potentiel de graphitisation (graphitabilité) d'un carbone est proportionnel à la taille moyenne de ces LMOs constituants (plus le diamètre moyen des LMOs est large, plus graphitable est un carbone). Pour le cas des carbones graphitables, la fraction d'atomes de carbone localisée au sein des mGBs peut être négligée. En ce qui concerne les LMOs, deux quasi-phases sont présentes en pseudo-équilibre thermodynamique dans la structure interne de ces derniers : la phase IM (angl. *intercrystalline matter quasi-phase*) et la phase CC (angl. *coke crystallite quasi-phase*). Pour un diamètre moyen des cristallites (L_a) suffisamment grand dans la CC ($L_a > 2.5$ nm), il est raisonnable d'approximer que le nombre d'atomes de carbone dans la IM relatif à celui dans la CC est aussi négligeable. Sous ces simplifications, une procédure de calcul pour l'énergie de Gibbs des atomes de carbone des carbones graphitables est présentée. Cette procédure intègre le concept phénoménologique de l'élimination de la matière intercristalline (sous-groupe interreliant) procédant jusqu'à l'atteinte de la température T_c . C'est pour cette raison que les calculs thermodynamiques de ce modèle corrigé pour les cristallites de coke (pouvant aussi être nommé de manière équivalente par le terme cristallite graphénique idéalisée) sont maintenant cohérents avec le processus de graphitisation haute température.

Par la combinaison de certains des concepts du modèle SOST et du modèle corrigé des cristallites graphéniques idéalisées, la troisième contribution de cette thèse, sous la forme d'un troisième papier, est développée. Cette dernière consiste en une nouvelle modélisation pour le processus de graphitisation. Cette théorie est applicable pour la prédiction quantitative de la graphitabilité des carbones graphitables et non-graphitables, une première en science du carbone. Important de noter, la graphitabilité est une propriété continue et distribuée sur un spectre. À l'un des extrêmes de ce dernier, on retrouve les carbones graphitables et à l'autre, les carbones non-graphitables. Pour quantifier la graphitabilité, une nouvelle variable est définie : la graphitabilité ultime (η_g). η_g est calculée à partir du d_{002} d'un carbone graphénique suivant un traitement de graphitisation à T_e^0 (~ 3400 K). Dans le cadre de la présente théorie, cette variable est estimée sur la base d'un ensemble d'équations différentielles non-homogènes du premier ordre valide entre T_i^0 (~ 1700 K) et T_e^0 . Deux variables doivent être définies pour le calcul de η_g : $d_{002}(T_\alpha)$ et $d_{002}(T_\beta)$. T_α et T_β sont deux températures arbitrairement sélectionnées entre T_i^0 et T_c . Le modèle différentiel développé ici peut calculer avec bonne précision la fonction structurelle $d_{002}(T)$ de plusieurs carbones graphitables et de certains carbones non-graphitables. Pour mieux comprendre les paramètres pouvant affecter $d_{002}(T_\alpha)$ et $d_{002}(T_\beta)$, des corrélations expérimentales construites à partir de

mesures de carbonisation et de graphitisation sont présentées pour le cas de certains carbones graphitables (cokes pétrochimiques et brais de houille). Les résultats semblent suggérer que $d_{002}(T_\alpha)$ et $d_{002}(T_\beta)$ sont effectivement corrélés à la composition chimique et à l'orientation mutuelle normalisée des cristallites graphéniques idéalisées des LMOs suivant un traitement de carbonisation à relative basse température. La présente théorie de la graphitisation a le potentiel de devenir un outil de haute valeur dans le développement de nouveaux carbones technologiques pour des applications énergétiques et de science des matériaux.

La quatrième et dernière contribution significative de la thèse (sous la forme d'une quatrième publication) est un modèle parallèle et indépendant de la théorie de graphitisation proposée précédemment et consiste en nouveau modèle pour la prédiction du ratio CO/CO_2 du gaz primaire d'électrolyse durant l'électrolyse de l'aluminium. Le gaz primaire d'électrolyse est défini comme un mélange composé principalement de CO et de CO_2 et il est généré directement à l'interface entre l'anode de carbone et le bain électrolytique d'une cellule d'électrolyse. Tout comme la théorie de la graphitisation présentée ici, cette nouvelle approche électrothermodynamique est inspirée du modèle primaire des cristallites de coke de Ouzilleau. Expérimentalement, il est connu que l'application d'un haut potentiel électrique à l'interface anode/bain favorise la formation CO_2 au détriment de la formation de CO . Ce phénomène électrothermodynamique provoque une réduction de la consommation de carbone durant l'électrolyse lors d'un apport important en puissance électrique. Sur la base du caractère graphénique de la nanostructure de l'anode d'électrolyse, le modèle électrothermodynamique prédit adéquatement cette interaction électrochimique non-linéaire. De plus, ce dernier reproduit avec bonne précision le phénomène de capture de charge se produisant à l'interface entre l'anode et le bain durant l'électrolyse (et ce pour une gamme large de L_a). Les valeurs calculées du ratio CO_2/CO sont cohérentes avec les mesures expérimentales de la littérature. Par exemple, il est prédit qu'une augmentation de la température maximale de traitement thermique de 100 K lors de la préparation des anodes peut réduire la consommation de ces dernières de $\sim 6\%$. Cette amélioration s'explique par le fait que l'anode de carbone développe un L_a plus élevé lorsqu'elle est formée à plus haute température, modifiant ainsi le comportement électrothermodynamique. Ce résultat est similaire aux valeurs rapportées dans la littérature ($\sim 9\%$). Somme toute, le modèle électrothermodynamique représente un atout majeur pour la réduction des émissions de gaz à effet de serre de l'industrie de l'aluminium de par sa capacité à minimiser la consommation des anodes de carbone en fonction de la puissance de travail de la cellule.

ABSTRACT

Graphitization and carbonization are critically important processes in the field of carbon science. Formally, graphitization is here defined as the high temperature transformation of initially non-graphitic carbons to graphitic carbons. Carbonization is defined as the lower temperature transformation of initially non-graphitic carbon to carbon materials of greater structural order (but still not graphitic per se). A graphitic carbon is defined here as a graphenic carbon where the majority of the graphene planes are aligned in the ABA Bernal stacking. Graphenic carbons are any carbon materials whose dominant structural component is the graphene layer. Industrial graphenic carbons (e.g. nuclear graphite moderators, metallurgical electrodes) are typically obtained from the heat treatment of rudimentary carbons (e.g. biomass, petroleum residues). The heat treatment process of a rudimentary carbon generally results in the formation of a graphenic carbon as the thermodynamic system always aims to irreversibly approach (as much as possible) the perfect graphite structure if sufficient thermal energy is available and other structural prerequisites are met. Perfect graphite is defined here as a graphitic carbon whose average stacking of the layers is perfect (i.e. Bernal stacking). A perfect Bernal stacking is associated to an average interlayer spacing (d_{002}) value at room temperature of 0.3354 nm. Graphenic carbons typically do not develop perfect stacking in their mesostructure following heat treatment. Locally, a pair of parallel graphenic planes either exhibits perfect orientation ($d_{002} = 0.3354$ nm) or the absence of three-dimensional orientation ($d_{002} \geq 0.344$ nm). In aggregate, as defined above, if the majority of graphene pairs possesses the Bernal orientation, the carbon is stated to be graphitic. The measured d_{002} of such carbons should approach the ideal Bernal stacking. If the majority of the pairs lack three-dimensional ordering, the carbon is said to be turbostratic.

The formation mechanism of turbostratic and graphitic carbons from rudimentary carbons is generally described under the framework the turbostratic model. While this model provides generally correct insight on some critical features of graphitization, inadequacies exist. One of those limitations concerns the temperature behaviour of the intercrystalline carbon material located between the independent graphenic crystallites of all turbostratic carbons. A previous thermodynamic model by Ouzilleau, considering an idealized coke crystallite structure, predicted a null prismatic surface energy near 2600 K for such crystallites. The prismatic surface is defined as the area orthonormal to the basal surface of coke crystallites. Interestingly, another previous thermodynamic model by Abrahamson reported a similar result around 2500 K for the basal surfaces of graphenic crystallites. Also, this critical temperature is remarkably close to the experimental temperature where sudden stiffness of graphenic layers

occurs during graphitization (i.e. the polygonization temperature). One of the key findings of the present thesis is to highlight that interpreting these three temperatures as a singular critical parameter (T_c) of identical physical origin (the total removal of intercrystalline matter) results in the accurate modelling of the irreversible second-order structural transformation to long-range graphitic order for the case of some graphitizable carbons. The present Second-Order Structural Transformation model (SOST) was validated by the reproduction of relevant experimental data such as strict graphitization degree (P_1), d_{002} , electrical resistivity (ρ) and thermal diffusivity (α) for a total of 51 graphitizable carbons. On the calculation of d_{002} , a Nash-Sutcliffe coefficient of 0.99 was computed which is indicative a near-ideal level of accuracy. Application of the SOST model is limited to the case of graphitizable carbons and heat treatment temperatures between 2000 and 3300 K.

On the basis of the SOST model, the second contribution of the thesis is presented (in the form of a second paper). It consists in an extension to the previous thermodynamic model of Ouzilleau for the calculation of the Gibbs energy of coke crystallites in the high temperature region ($T > T_c$) of the graphitization process. This is a significant improvement as this previous primitive approach predicted a negative prismatic surface energy above T_c , something that is in disagreement with the accepted understanding of graphitization (as a negative surface energy implies de-graphitization). To achieve this goal, the updated coke crystallite model represents the structure of graphitizable carbons with a cluster descriptor. Two such clusters divide the carbon atom population: Oberlin's Local Molecular Orientation clusters (LMOs) and mesoscale grain boundary clusters (mGBs). As stated by Oberlin, the ability of a carbon material to graphitize (i.e. graphitizability) is proportional to the size of its LMOs (larger LMOs = more graphitizable). In the case of graphitizable carbons, the fraction of carbon atoms in mGBs can be neglected. In LMOs, two quasi-phases are present in pseudo-thermodynamic equilibrium: the intercrystalline matter quasi-phase (IM) and the coke crystallite quasi-phase (CC). For a sufficiently large average crystallite diameter (L_a) in the CC ($L_a > 2.5$ nm), the model assumes that the number of carbon atoms in the IM is negligible. Under these simplifications, an additive calculation procedure is developed for the prediction of the Gibbs energy of carbon atoms in graphitizable carbons. This procedure phenomenologically accounts for the progressive removal of intercrystalline matter up to T_c , the present model produces Gibbs energy calculations that are found to be in agreement with the graphitization process.

By combining selected concepts of both the SOST and the corrected coke crystallite models, the third contribution of the thesis is developed (this contribution takes the form of a third paper). It consists in a new graphitization theory for the prediction of the graphitizability of graphitizable and non-graphitizable carbons. Of note, Graphitizability is a spectrum. On one

end of the distribution, graphitizable carbons are found while non-graphitizable carbons occupy the other extreme. To quantify graphitizability, we define a new variable: the Ultimate Graphitizability (η_g). η_g is calculated from the average interlayer spacing (d_{002}) of a graphenic carbon following graphitization at T_e^0 (heat treatment temperature $T \sim 3400$ K). Under the present graphitization theory, η_g can be estimated with a first-order non-homogeneous differential equation model in the range T_i^0 (~ 1700 K) to T_e^0 . Two independent variables need to be defined to calculate η_g : $d_{002}(T_\alpha)$ and $d_{002}(T_\beta)$. T_α and T_β are arbitrarily selected temperatures between T_i^0 and T_c (2550 ± 50 K). The developed differential model can accurately calculate the structural function $d_{002}(T)$ of various graphitizable and non-graphitizable carbons in the temperature range of graphitization (T_i^0 to T_e^0). In order to better understand the various parameters affecting $d_{002}(T_\alpha)$ and $d_{002}(T_\beta)$, experimental carbonization/graphitization correlations are presented for the case of some graphitizable carbons (petroleum cokes and coal tar pitches). Results suggest that $d_{002}(T_\alpha)$ and $d_{002}(T_\beta)$ can be correlated to the chemical composition and the normalized mutual orientation of coke crystallites in LMOs, both properties measured following carbonization at relatively low temperature. Overall, the present graphitization theory should prove invaluable to development of new technological carbons for energetic and material design applications.

The final contribution of the thesis (in the form of a fourth paper) is a parallel and independent model (which is based on the thermodynamic modelling of coke crystallites) for the prediction of the CO/CO₂ ratio in the primary anode gas of the aluminium electrolysis process. This contribution is aimed at a direct application of the thermodynamic theory of graphenic carbons which is the basis of the present thesis. The primary anode gas is defined as a mixture of mostly CO and CO₂ directly generated at the interface between the carbon anode and the electrolysis bath. An electrothermodynamic approach is proposed in order to produce predictive calculations. Experimentally, higher electrolysis potentials at the bath/anode interface promotes the formation of CO₂ over CO, reducing the carbon consumption at the cost of greater power requirements. Based on the graphenic character of the anode nanostructure, the model successfully predicts this phenomenon. Also, it simultaneously accounts for the charge capture phenomena occurring at the bath/anode interface during electrolysis as a function of L_a . Calculated electrolysis CO₂/CO ratios are in good agreement with experimental values. It is predicted that increasing the maximal heat treatment temperature of the anode by 100 K (which improves the extent of the graphenic nanostructure) could lower the anode consumption by $\sim 6\%$. This result is in agreement with experimentally reported values ($\sim 9\%$).

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	iii
REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	ix
TABLE DES MATIÈRES	xii
LISTE DES TABLEAUX	xvi
LISTE DES FIGURES	xvii
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xxiii
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	8
2.1 Modèles conceptuels de graphitisation	9
2.1.1 Modèle de Franklin	11
2.1.2 Modèle de Oberlin	19
2.1.3 Modèle de Harris	37
2.2 Modélisation cinétique de la graphitisation	47
2.3 Approche de modélisation par la théorie des groupes de renormalisation . . .	52
2.4 Approche primaire de Ouzilleau pour le calcul de l'énergie de Gibbs des cris- tallites de coke	56
2.5 Modélisation thermodynamique hors-équilibre de phénomènes irréversibles .	57
2.6 Rôle du carbone lors de l'électrolyse de l'aluminium	59
CHAPITRE 3 SYNTHÈSE ET ORGANISATION DE LA THÈSE	64
3.1 Synthèse de la revue de la littérature	64
3.2 Objectifs de recherche	66
3.3 Organisation de la thèse	67
CHAPITRE 4 ARTICLE 1 : THE GRAPHITIZATION TEMPERATURE THRESHOLD	

ANALYZED THROUGH A SECOND-ORDER STRUCTURAL TRANSFORMATION	69
4.1 Introduction	69
4.2 Structural aspects and thermodynamics of graphitization	71
4.2.1 Overview of carbonization and graphitization	71
4.2.2 Relation between previous thermodynamic models and graphitization	73
4.2.3 A temperature threshold for "true" graphitization	75
4.2.4 Proposed convergence of evidence for graphitization critical temperatures, $T_c^{g_{surface}}$ and $T_c^{threshold}$	77
4.2.5 The case of non-graphitizable carbons	78
4.3 Second-order structural transformation (SOST) model for graphitization . .	80
4.3.1 Description of the model and methodology	80
4.3.2 Validation by a comparative analysis of experimental interlayer spacings (d_{002})	89
4.3.3 Application to electrical resistivity	93
4.3.4 Application to thermal diffusivity	97
4.4 Physical interpretation of the SOST	97
4.5 Conclusion	100
4.6 Acknowledgements	101
CHAPITRE 5 ARTICLE 2 : THERMODYNAMIC DESCRIPTION OF GRAPHITIZABLE CARBONS AND THE IRREVERSIBLE GRAPHITIZATION PROCESS	102
5.1 Introduction	102
5.2 The cluster approach to model the turbostratic order of graphitizable carbons following primary carbonization	105
5.3 The additive formalism for the Gibbs energy of graphitizable carbons	108
5.3.1 Perfect graphite relative enthalpy and absolute entropy (respectively $h_{graphite}$ and $s_{graphite}$)	110
5.3.2 Contribution of topological defects on the Gibbs energy of graphitizable carbons	110
5.3.3 Interplanar graphenic enthalpy (h_{inter}) and entropy (s_{inter})	112
5.3.4 The Graphitization Order Parameter (Ω) of LMOs	113
5.3.5 Prismatic surface enthalpy (h_{ps}) and entropy (s_{ps})	116
5.3.6 Basal surface enthalpy (h_{bs}) and entropy (s_{ps})	117
5.4 Results and discussion	118
5.5 Conclusion	120

5.6	Acknowledgements	122
CHAPITRE 6 ARTICLE 3 : WHY SOME CARBONS MAY OR MAY NOT GRAPHITIZE ? THE POINT OF VIEW OF THERMODYNAMICS		
		124
6.1	Introduction	124
6.2	Proposing a topological graphitization mechanism to model graphitizability .	126
6.2.1	Structural assumptions	126
6.2.2	Phenomenological description of the topological graphitization mechanism	129
6.2.3	Mathematical approach to the topological graphitization mechanism .	131
6.2.4	Validating the model for the case of graphitizable carbons	139
6.2.5	Applying the model to some non-graphitizable carbons	141
6.3	Experimental carbonization study of chemical and structural properties correlated to $d_{002}(T_\alpha)$ and $d_{002}(T_\beta)$ for some graphitizable carbons	153
6.3.1	Constructing two phenomenological functions for δ_{002} and $d_{002}(T_\beta)$. .	153
6.3.2	Experimental method	156
6.3.3	Misorientation class model for $d_{002}(T_\beta)$ as a function of W_f	158
6.3.4	First-order non-homogeneous differential equation model for the calculation of δ_{002} as a function of ψ	161
6.4	Conclusion	165
6.5	Acknowledgements	167
CHAPITRE 7 ARTICLE 4 : PREDICTION OF CO ₂ /CO FORMATION FROM THE (PRIMARY) ANODE PROCESS IN ALUMINIUM ELECTROLYSIS USING AN ELECTROTHERMODYNAMIC MODEL (FOR COKE CRYSTALLITES)		
		168
7.1	Introduction	168
7.2	The electrothermodynamic model for the carbon anode	171
7.2.1	Structural and thermodynamic assumptions	171
7.2.2	Calculation of the surface critical reduction potential E_c	174
7.2.3	Development of the electrothermodynamic model for steady-state electrolysis Q/E calculations	179
7.3	Prediction of the CO ₂ /CO during electrolysis as a function of T , L_a and anodic interface potential E	185
7.3.1	The (Q/E) -modified Gibbs energy of carbon and its relation to the Boudouard equilibrium	185
7.3.2	Comparative analysis of theoretical CO ₂ /CO ratios and experimental measurements	190

7.4	Discussion	195
7.5	Conclusion	198
7.6	Acknowledgements	200
CHAPITRE 8 DISCUSSION GÉNÉRALE		201
CHAPITRE 9 CONCLUSION		209
9.1	Synthèse des travaux	210
9.2	Limitations de la solution proposée	212
9.3	Développements futurs	213
9.4	Mot de la fin	215
RÉFÉRENCES		216

LISTE DES TABLEAUX

Table 4.1	Parameters for the calculation of P_1 with the SOST model.	86
Table 4.2	Parameters for the calculation of d_{002} with the SOST model.	87
Table 4.3	Parameters for the calculation of ρ with the SOST model.	95
Table 4.4	Parameters for the calculation of α with the SOST model.	97
Table 6.1	Fundamental parameters of the graphitizability model.	141
Table 6.2	Calculated parameters of the graphitizability model.	142
Table 6.3	Measured values of the interlayer spacing $d_{002}(T_\beta)$ and the relative orientation of coke crystallites in LMOs (W_f). All values for the measured properties were obtained from the XRD patterns of various green petroleum cokes (C1, C2, C3, C4, C5, C6) following heat treatment under pr_1 conditions.	159
Table 6.4	Measured values of the interlayer spacing $d_{002}(T_\beta)$ and the relative orientation of coke crystallites in LMOs (W_f). All values for the measured properties were obtained from the XRD patterns of various coal tar pitches (P1, P2, P3, P4, P5) following heat treatment under pr_1 conditions.	159
Table 6.5	Measured values of the oxygen/hydrogen ratios $\left(\frac{\%O_{at.}}{\%H_{at.}}\right)$ and associated graphitization resistances (Ψ) of various green petroleum cokes (C1, C2, C3, C4, C5, C6) following heat treatment at $T_{semicoke}$ under pr_1 conditions.	161
Table 6.6	Measured values of the oxygen/hydrogen ratios $\left(\frac{\%O_{at.}}{\%H_{at.}}\right)$ and associated graphitization resistances (Ψ) of various coal tar pitches (P1, P2, P3, P4, P5) following heat treatment at $T_{semicoke}$ under pr_1 conditions.	162
Table 7.1	Parameters for the calculation of G_i by Eq. 7.10 for the C_{66} , C_{43} and C_{54} chemical species.	175
Table 7.2	Parameters for the calculation of G_i (Eq. 7.10) for the reduced chemical species.	177
Table 7.3	Model parameters for the calculation of ΔH_i in Table 7.2.	178
Table 7.4	Calculation examples for the anodic overvoltage η by Eq. 7.32 and the present electrothermodynamic model (Figure 7.9).	198

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Exemple typique d'un procédé de transformation des carbones rudimentaires : phénomène de carbonisation d'une guimauve sur feu de camp.	3
Figure 2.1	Configuration hexagonale de Bernal pour le graphite parfait (empilement ABAB).	11
Figure 2.2	Représentation visuelle empirique du processus de graphitisation selon Marsh.	12
Figure 2.3	Modèle de Franklin pour la structure des carbones suivant un traitement thermique de carbonisation : a) carbone non-graphitable; b) carbone graphitable.	13
Figure 2.4	Relation entre le pourcentage de carbone non-organisé (A) et le diamètre des cristallites graphéniques L (où $L = L_a$) pour plusieurs types de carbones carbonisés.	17
Figure 2.5	Structure d'une molécule de coronène représentant la configuration probable d'un des plans graphéniques d'une BSU isolée.	20
Figure 2.6	Schématisation représentant l'effet de la transition de la carbonisation primaire à la carbonisation secondaire sur la mésostructure des LMOs.	22
Figure 2.7	Représentation de possibles arrangements des cristallites au sein de différents LMOs au stade du semi-coke ($T_{HT} = 550^\circ\text{C}$).	23
Figure 2.8	Structure idéalisée d'une des cristallites graphéniques composant un LMO.	25
Figure 2.9	Clichés de microscopie électronique de type <i>002 lattice fringe</i> pour l'évolution de la structure turbostratique lors d'un traitement thermique.	27
Figure 2.10	Clichés de microscopie électronique de type <i>11 darkfield micrograph</i> pour l'évolution de la structure turbostratique lors d'un traitement thermique.	28
Figure 2.11	Comportement typique de la fonction $d_{002}(T_{HT})$ d'un carbone graphitable.	32
Figure 2.12	Les grandes étapes du processus de carbonisation secondaire et de graphitisation selon le modèle de Oberlin (où $T_{poly} \sim 2100^\circ\text{C}$).	34
Figure 2.13	Schématisation du processus de carbonisation/graphitisation d'un carbone graphitable selon Inagaki (où $T_{poly} \sim 2300^\circ\text{C}$).	34

Figure 2.14	Corrélation entre la taille des LMOs de divers carbones suivant la carbonisation primaire ($T_{HT} \geq T_{semicoke}$) et leur facteur F_{LMO} respectif (Équation 2.1).	38
Figure 2.15	Corrélation entre la variable $d_{002}(T_{HT} = 2900^\circ\text{C})$ de divers carbones et leur facteur F_{LMO} respectif (Équation 2.1).	38
Figure 2.16	Cliché de microscopie électronique montrant la nanostructure d'un échantillon de PVDC (un type de carbone non-graphitable) suivant un traitement thermique à 2600°C	40
Figure 2.17	Configuration locale hexagonale d'atomes de carbones (ces derniers sont représentés par les cercles noirs) d'un plan graphénique parfaitement planaire.	40
Figure 2.18	Représentation de la structure courbée d'un carbone vitreux (carbone fortement non-graphitable) selon Harris.	42
Figure 2.19	Représentation de la structure courbée d'un carbone non-graphitable selon Harris.	42
Figure 2.20	Représentation de la graphitabilité selon Monthieux sur la base du modèle de Oberlin, considérant $T_{poly} \sim 2100^\circ\text{C}$	44
Figure 2.21	Les scénarios de graphitation pour la représentation de la graphitabilité selon Monthieux sur la base du modèle de Oberlin.	45
Figure 2.22	Variation de l'espacement interplanaire graphénique (d_{002}) en fonction du temps lors du traitement thermique isotherme de divers carbones graphitables, et ce pour diverses températures isothermes.	49
Figure 2.23	Défaut de Dienes pour le potentiel contrôle du mécanisme de graphitation à relative basse température (autour de $\sim 2000^\circ\text{C}$).	51
Figure 2.24	Paramètre d'ordre Q décrivant la probabilité de retrouver la phase ordonnée de la sillimanite (AlSiO_5) au cours d'une transition ordre-désordre dont la variable dépendante est la température.	54
Figure 2.25	Représentation simplifiée d'une cellule d'électrolyse Hall-Héroult pour la production d'aluminium.	61
Figure 2.26	Évolution de la résistivité électrique d'un carbone graphitable suivant un traitement thermique de graphitation à différentes températures.	63
Figure 4.1	Idealized model for turbostratic carbonaceous matter adapted from Ouzilleau.	72
Figure 4.2	Prismatic surface Gibbs energy of a coke crystallite ($g_{a-surface}$) per gram of total carbon (surface and bulk atoms) calculated from the model of Ouzilleau for crystallite diameters L_a	75

Figure 4.3	Structural transformation occurring with graphitization heat treatment represented by the removal of the cross-linking intercrystalline material (white circles) between coke crystallites (light gray) and subsequent onset of long-range graphitic order.	79
Figure 4.4	Rate of change of the strict degree of graphitization P_1 (Data from Maire) with temperature T for the irreversible structural graphitization transformation calculated by Eq. 4.5.	83
Figure 4.5	Comparison between the experimental measurements of Maire, the strict P_1 and the d_{002} calculated with Equations 4.5 and 4.8.	85
Figure 4.6	Comparison between the experimental measurements of Monthieux et al. and the d_{002} calculated with Eq. 4.8.	89
Figure 4.7	Comparison between the experimental and calculated model values of d_{002} for similar graphitizable carbons with Eq. 4.8 (Parameters and references are presented in Table 4.2).	91
Figure 4.8	Comparison between the experimental and model values of d_{002} for highly graphitizable carbons calculated with Eq. 4.8 (Parameters and references are presented in Table 4.2).	92
Figure 4.9	Comparison between the experimental values of MOG and the $\theta_{d_{002}}$ parameter of the SOST model (Data is taken from the experimental works reported in Table 4.2).	93
Figure 4.10	Comparison between the experimental and the SOST model data for d_{002} in 45 graphitizable carbons (243 total d_{002} measurements) calculated with Eq. 4.8 (Parameters and references are given in Table 4.2).	94
Figure 4.11	Bland-Altman analysis for the error of the SOST model for the prediction of d_{002} in 45 graphitizable carbons (Fig. 4.10).	95
Figure 4.12	Comparison between the experimental and model values of ρ (measurements at room temperature) for graphitizable carbons calculated with Eq. 4.11.	96
Figure 4.13	Comparison between the experimental and model values for the thermal diffusivity (α) for some graphitizable carbons calculated with Eq. 4.12.	98
Figure 5.1	The cluster approach for the structure of turbostratic graphitizable carbons at the semi-coke stage.	106
Figure 5.2	First derivative of the function $P_1 = P_1(L^{LMO})$ as a function of L^{LMO}	108
Figure 5.3	Calculated values of h_{inter} with Eq. 5.16 compared with the values derived from the work of Gobre.	114

Figure 5.4	Ω parameter inspired from the SOST model.	115
Figure 5.5	Example for the application of Eq. 5.23 to compare the calculated d_{002} from the Graphitization Order Parameter Ω (Eq. 5.19) and the experimental measurements of Rannou et al. ($R^2 = 0.94$).	116
Figure 5.6	Algorithm of calculation for the Gibbs energy ($G = H - T \cdot S$) of graphitizable carbons (g_{GrC}) as a function of T and L_a	120
Figure 5.7	The corrected Gibbs energy of defect-free graphitizable carbons (g_{GrC}) estimated from Eq. 5.7 with $T_c = 2550$ K.	121
Figure 5.8	The corrected Gibbs energy of defect-free graphitizable carbons (g_{GrC}) estimated from Eq 5.7 with $T_c = 2550 \pm 50$ K.	122
Figure 5.9	Comparison of the calculated g_{GrC} values from Eq. 5.7 based on the present modified coke crystallite model (Equations 5.9 and 5.10) and previous coke crystallite model.	123
Figure 6.1	The proposed cluster approach for the organization of carbon atoms in graphitizable, semi-graphitizable and non-graphitizable carbons following the end of primary carbonization.	128
Figure 6.2	The topological graphitization mechanism for carbon atoms in LMOs inspired from the SOST model.	131
Figure 6.3	Algorithm for the calculation of the function $d_{002}(T)$ of graphitizable and non-graphitizable carbons as a function of $d_{002}(T_\alpha)$ and $d_{002}(T_\beta)$ where $T_\alpha = 2073$ K, $T_\beta = 2400$ K and $T_c = 2550$ K.	143
Figure 6.4	Comparison between the experimental measurements of Monthieux and the d_{002} calculated as a function of $d_{002}(T_\alpha)$ and $d_{002}(T_\beta)$ by the present graphitizability model where $T_\alpha = 2073$ K and $T_\beta = 2400$ K (Fig. 6.3).	144
Figure 6.5	Comparison between the experimental measurements of Oberlin, Maire and the d_{002} calculated as a function of $d_{002}(T_\alpha)$ and $d_{002}(T_\beta)$ by the present graphitizability model where $T_\alpha = 2073$ K and $T_\beta = 2400$ K (Fig. 6.3).	145
Figure 6.6	Comparison between the experimental measurements of Franklin, Heintz and the d_{002} calculated as a function of $d_{002}(T_\alpha)$ and $d_{002}(T_\beta)$ by the present graphitizability model where $T_\alpha = 2073$ K and $T_\beta = 2400$ K (Fig. 6.3).	146
Figure 6.7	Comparison between the experimental measurements of Hamada and the d_{002} as a function of $d_{002}(T_\alpha)$ and $d_{002}(T_\beta)$ by the present graphitizability model where $T_\alpha = 2073$ K and $T_\beta = 2400$ K (Fig. 6.3).	147

Figure 6.8	Comparison between the experimental measurements of Hishiyama and the d_{002} calculated as a function of $d_{002}(T_\alpha)$ and $d_{002}(T_\beta)$ by the present graphitizability model where $T_\alpha = 2073$ K and $T_\beta = 2400$ K (Fig. 6.3).	148
Figure 6.9	Sensitivity analysis of the expected error on parameters $d_{002}(T_\alpha)$ and $d_{002}(T_\beta)$ (where $T_\alpha = 2073$ K and $T_\beta = 2400$ K) and the model calculations (assuming $T_c = 2550$ K), with comparative analysis to the measurements of Hamada.	149
Figure 6.10	Comparison between the experimental measurements of Yamada, Fischbach and Monthieux and the d_{002} calculated as a function of $d_{002}(T_\alpha)$ and $d_{002}(T_\beta)$ by the present graphitizability model where $T_\alpha = 2073$ K and $T_\beta = 2400$ K (Fig. 6.3).	150
Figure 6.11	Comparison between the experimental measurements of Kim, Kobayashi and Oberlin and the d_{002} calculated as a function of $d_{002}(T_\alpha)$ and $d_{002}(T_\beta)$ by the present graphitizability model where $T_\alpha = 2073$ K and $T_\beta = 2400$ K (Fig. 6.3).	151
Figure 6.12	Comparison between the experimental measurements of Ban, Pesin and Rousseaux and the d_{002} calculated as a function of $d_{002}(T_\alpha)$ and $d_{002}(T_\beta)$ by the present graphitizability model where $T_\alpha = 2073$ K and $T_\beta = 2400$ K (Fig. 6.3).	152
Figure 6.13	Corrected diffraction pattern of a powder mixture containing 80 % (weight) carbonized coke C1 (obtained following heat treatment at $T_{semicoke}$ where $T_{semicoke} = 823$ K) and 20 % (weight) electronic grade silicon.	157
Figure 6.14	Comparison between the experimental measurements of $d_{002}(T_\beta)$ of Tables 6.3 and 6.4 and the results of Eq. 6.32 (where $S_1 = 0.0014$ nm, $B_1 = 50$, $d_{002}(T_\beta)_{min} = 0.3399$ nm, $W_c = 0.57$) as a function of W_f ($0.45 < W_f < 0.85$) for the misorientation class G7(pr_1).	160
Figure 6.15	Comparison between the experimental measurements of δ_{002} as a function of Ψ (Tables 6.5 and 6.6) and the results of Eq. 6.36 (where $C_2 = 12.5$, $a = 0.4$, $b = 8.6$).	163
Figure 7.1	Structure of a coke crystallite for the present model.	172
Figure 7.2	The neutral chemical species for the carbon-only system.	174
Figure 7.3	The reduced surface chemical species for the calculation of g_c	176
Figure 7.4	Calculation of E_c with Eq. 7.16 for a temperature of 1273.15 K.	179

Figure 7.5	The electrothermodynamic model for the calculation of the Q/E ratio in electroactive coke crystallites during aluminium electrolysis (Reactions 7.1 and 7.2).	182
Figure 7.6	Comparison of the model results from Eq. 7.18 and the measurements of Jarek and Thonstad at $T = 1010^\circ\text{C}$	184
Figure 7.7	Comparison of the model results made with Eq. 7.18 and the measurements of Gebarowski ($T = 980^\circ\text{C}$).	185
Figure 7.8	Calculated electrolysis potential for Reaction 7.20 considering neutral (non-polarized) coke crystallites (g_{cryst}).	188
Figure 7.9	Overview of the numerical solver to calculate the CO_2/CO ratios for given values of T , L_a , L_a/L_c , E and P_{total}	189
Figure 7.10	Comparison of the predicted electrolysis CO_2/CO ratios of the electrothermodynamic model with the measurements of Thonstad made with non-disintegrating anode.	192
Figure 7.11	Comparison of the predicted electrolysis CO_2/CO ratios of the electrothermodynamic model with the measurements of Drossbach.	194
Figure 7.12	Calculation of the primary anode consumption (Ω_{CC}) based on Reaction 7.20 and the present electrothermodynamic model for various anode "baking" temperatures (T_{HT}).	197

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

SOST	Second-Order Structural Transformation model
LMO	Local Molecular Orientation cluster
mGBs	Mesoscale grain boundary clusters
IM, IMP	Intercrystalline Matter quasi-phase
CC, CCP	Coke Crystallite quasi-phase
BSU	Basic Structural Unit
PVDC	Polyvinylidene chloride
MOG	Magnitude of graphitization
HOPG	Highly oriented pyrolytic graphite
DRX	Diffraction des Rayons-X
PVC	Polyvinyl chloride
DFT	Density Functional Theory
NS	Nash-Sutcliffe model efficiency coefficient
CI	Confidence Interval
DOJ	Degree of justification
RSOT	Reversible Second-Order Transition
ATD	Annealable topological defects
NAD	Non-annealable defect
HR	Heating rate
CGI	Cristallite Graphénique Idéalisée, terme équivalent à cristallite de coke (angl. <i>coke crystallite</i>)

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Le carbone occupe une place singulière au sein de la science des matériaux. Bien sûr, son caractère allotropique (signifiant que le carbone peut prendre la forme du diamant, du graphite, du graphène, ...) est souvent cité[1] comme étant la raison de cette singularité. Cependant, cette diversité de forme cache une autre explication pour l'unicité du carbone : sa capacité de transformation. En effet, de la première combustion préhistorique au développement de revêtements thermiques pour les réacteurs Tokamak de la fusion nucléaire, c'est en partie la maîtrise de la transformation des carbones qui a permis d'atteindre ces nouveaux sommets technologiques de par l'accès aux propriétés uniques de carbones de plus en plus sophistiqués. L'avènement des carbones technologiques (par exemple, les électrodes de carbone, le graphite nucléaire, les fibres de carbone) et de leurs applications (par exemple, production d'aluminium, production d'énergie nucléaire, matériaux composites pour l'aviation) aurait été impossible sans la compréhension fondamentale des principes de transformation des carbones permettant d'obtenir ces matériaux à valeur ajoutée à partir de divers carbones rudimentaires (par exemple, les charbons, les coques pétrochimiques, les brais, le méthane, les déchets organiques). Que ce soit pour ses propriétés de résistance aux températures extrêmes (comme dans le cas des boucliers thermiques pour l'exploration spatiale [2]), ses propriétés mécaniques (fibres de carbone à base de biomasse résiduelle [3]) ou ses propriétés électrochimiques (batteries de type sodium-ion[4]), les applications des carbones technologiques s'orientent vers l'avenir. Il est donc nécessaire de continuer à étudier en profondeur le mécanisme de transformation de ces derniers dans le but de pouvoir mieux répondre aux besoins de l'ingénierie des matériaux de demain.

Les principes de base derrière la transformation d'un carbone rudimentaire sont relativement intuitifs. Pour généraliser ce procédé, une simple expérience de cuisson sur une matière organique donnée peut servir de cadre explicatif. L'exemple de la transformation d'une guimauve au-dessus d'une flamme (Figure 1.1) est pertinent dans ce contexte. La guimauve, étant formée de molécules complexes à base de carbone, d'oxygène et d'hydrogène, cuit lorsqu'elle est exposée à la chaleur (le langage savant parle d'énergie thermique). La cuisson change la nature chimique des molécules organiques de la guimauve d'origine de par l'afflux d'énergie thermique (cette énergie peut provenir de la combustion du bois d'un feu de camp). En se décomposant, la guimauve relâche un gaz contenant un ensemble de molécules légères à haute teneur en hydrogène et oxygène et à basse teneur en carbone. En parallèle du processus de génération de gaz, le contenu en carbone de la guimauve cuite augmente, car cette dernière a tendance à former durant la cuisson des molécules organiques trop denses pour

évoluer dans la phase gazeuse. Un campeur expérimenté sait qu'il ne faut pas exposer la guimauve à la flamme de manière prolongée afin d'éviter de brûler cette dernière (ce qui la rend inévitablement moins appétissante). Dans le langage courant, on utilise le terme carbonisé pour qualifier une guimauve devenue complètement impropre à la consommation par ce phénomène de surcuisson. La noirceur de la guimauve carbonisée s'explique par le fait que cette dernière a augmenté son contenu en carbone par rapport à la guimauve d'origine. Ce processus d'augmentation du contenu en carbone par surcuisson se nomme carbonisation. La différence de goût entre les deux états de la guimauve est aussi la conséquence de la présence de molécules à haute teneur en carbone suivant la carbonisation. La présente expérience de la guimauve illustre donc le processus général de carbonisation. Ce dernier est le premier des grands mécanismes de transformation des carbones. Ultimement, toute cuisson soutenue de matière organique produit un matériau carbonisé impropre à la consommation humaine. Somme toute, historiquement, le premier homme des cavernes ayant carbonisé son steak de mammouth a été le premier expérimentateur de la transformation des carbones. Heureusement, au fil des siècles, ce dernier a su parfaire la maîtrise heuristique de la cuisson afin d'offrir de meilleurs repas à son clan.

Comme mentionné, la carbonisation est le premier des deux grands mécanismes de transformation des carbones rudimentaires [5] (le deuxième étant la graphitisation). La principale différence entre les deux mécanismes de transformation est la température maximale à laquelle sera exposée la matière organique lors du traitement thermique. Par exemple, la plus haute température à laquelle la guimauve sera exposée lors de sa cuisson sur feu de camp sera d'environ $800 - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Du point de vue d'un carbone, cette température est basse. Pour la production de certains carbones technologiques (par exemple, le graphite nucléaire), une température de près de $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ est nécessaire afin de transformer le carbone rudimentaire en produit fini. À ces températures, le processus de transformation du carbone se nomme la graphitisation (traduction de l'anglais *graphitization*) de par le fait que le traitement thermique transforme le carbone en un matériau dont la structure approche (jusqu'à un certain degré) celle du graphite. Le terme graphitisation (on utilise aussi dans certains textes en français l'appellation graphitisation) signifie que des températures extrêmes sont requises, si certaines conditions structurales de base sont satisfaites dans le carbone source, à la production d'une structure hautement graphitée (structure approchant celle d'un graphite parfait). Ces carbones hautement graphités forment la famille des carbones graphitiques. La carbonisation ne permet pas de développer des structures avec un important ordonnancement graphitique tridimensionnelle. Seulement la graphitisation peut entraîner la génération de telles structures à trois dimensions. En raison de leur caractère bidimensionnel, les structures intermédiaires de carbone provenant de la carbonisation constituent donc la famille des carbones turbos-



Figure 1.1 Exemple typique d'un procédé de transformation des carbones rudimentaires : phénomène de carbonisation d'une guimauve sur feu de camp. **Image libre de droits**

tratiques. La classe des carbones turbostratiques est parfois catégorisée sous le nom plus général des carbones non-graphitiques. Cependant, cette appellation n'est pas recommandée ici, car elle ne permet pas de distinguer pas les carbones turbostratiques qui tout comme les carbones graphitiques sont composés d'un ensemble de plans graphéniques, mais sans ordre tridimensionnel (contrairement aux carbones graphitiques), des carbones amorphes (absence d'ordonnancement graphénique à deux dimensions et graphitique à trois dimensions). La présente thèse ne discutera que des carbones graphéniques, une classe de carbone qui regroupe les carbones turbostratiques et les carbones graphitiques.

Chaque carbone rudimentaire possède un potentiel unique[6] de graphitisation (au sens de la capacité à approcher de manière irréversible la structure du graphite parfait suivant la transformation thermique). Il est donc pratique commune de distinguer ces derniers de par leur habilité à graphiter suivant un traitement thermique de graphitisation. Cette propriété se nomme la graphitabilité. Formellement, la graphitabilité est définie ici comme le potentiel d'un carbone à développer une structure graphitique tridimensionnelle suivant un traitement thermique de graphitisation. Par exemple, un coke pétrochimique[7] peut généralement développer une structure graphitique très proche du graphite. Ce carbone est donc qualifié de carbone graphitable (l'appellation graphitisable est aussi employée dans certains textes en français). Cependant, la graphitisation du PVDC (angl. *polyvinylidene chloride*) ne résultera pas en le développement d'une structure graphitique[8], et ce même suivant un traitement thermique à $\sim 3000^\circ\text{C}$. Par conséquent, ce type de carbone est non-graphitable (l'appellation non-graphitisable est aussi d'usage). Sur la base de la terminologie de la thèse, un PVDC

ayant subi un traitement thermique à haute température (3000 °C) est qualifié de carbone graphénique turbostratique non-graphitable. En effet, le PVDC est composé de graphènes empilés de manière parallèle, mais sans signature graphitique. De plus, aucun empilement graphitique significatif ne peut se développer suivant un traitement thermique à haute température (~ 3000 °C). Ce carbone est donc non-graphitable. Concernant le coke pétrochimique, si ce dernier subit un traitement thermique de carbonisation à 1000 °C, le carbone obtenu serait qualifié de carbone graphénique turbostratique. En effet, il n'a pas encore été exposé à une température suffisamment élevée pour graphiter. Suite à un traitement thermique de graphitisation à 3000 °C, la signature graphitique se sera développée dans la mésosstructure du coke. Le coke pétrochimique traité à 3000 °C peut donc être qualifié de carbone graphénique graphitique (et le même coke obtenu suivant la carbonisation à 1000 °C de carbone graphénique turbostratique graphitable). Considérant que l'objet d'étude de la présente thèse est la graphitisation et la carbonisation des carbones graphéniques, une terminologie d'usage doit être définie. Le besoin d'une telle terminologie est nécessaire, car l'étude de plusieurs textes d'importance sur la graphitisation et la graphitabilité peut parfois porter à confusion pour les lecteurs désirant la comparaison des idées et des concepts de plusieurs auteurs distincts. Dans un monde idéal, il existerait un lexique unique et unanime ce sujet de recherche sur lequel tous pourraient se fier. Cependant, de par la subtilité de certains aspects de la science du carbone, un tel lexique n'a pas été trouvé dans la littérature existante. Le présent lexique de cette thèse ne doit pas être vu comme la proposition d'un lexique définitif, mais simplement comme un répertoire précis du sens des termes techniques essentiels à la compréhension des travaux. Il est défini par souci de rigueur intellectuelle afin de s'assurer de minimiser la probabilité de mauvaise interprétation des conclusions des présents travaux. Ce lexique d'usage est inspiré de travaux clés de la graphitisation incluant les textes de Franklin [8], de Oberlin [9], de Monthieux [1], de Fair et Collins [10], de Harris [11] et de Fischbach [12]. Ci-dessous, la terminologie employée est détaillée :

- Carbone rudimentaire : tout matériau de carbone n'ayant pas subi de traitement thermique dans le but de développer une structure graphénique.
- Carbone graphénique : tout matériau de carbone constitué de graphènes, quel que soit le développement de ceux-ci, non considérés les éventuels joints de grains où les atomes de carbone peuvent adopter d'autres configurations (ex. : tétraédrique).
- Carbone turbostratique : carbone graphénique constitué de cristallites dans lesquels les graphènes sont empilés parallèlement entre eux, mais dont la majorité de ces derniers sont en désordre aléatoire rotationnel et/ou en désordre par décalage de translation des plans. L'ordre bidimensionnel est toujours dominant dans les carbones turbostratiques.
- Carbone graphitique : carbone graphénique constitué de cristallites dans lesquelles

les graphènes sont, en majorité (donc l'ordre tridimensionnel est dominant), empilés parallèlement entre eux selon la séquence d'empilement ABA identifiée par Bernal [13], qui est le propre de la structure hexagonale du graphite. Non considérés sont les éventuels joints de grains et fautes d'empilement (ex. : occurrence sporadique de séquence rhomboédrique ABC).

- Carbone amorphe : carbone dont la structure ne présente aucun ordonnancement tridimensionnel ou bidimensionnel.
- Graphite parfait : Carbone graphitique mono-cristallin possédant la structure tridimensionnelle idéale de Bernal (ordre à trois dimensions parfait).
- Carbonisation : traitement thermique irréversible permettant de transformer de manière irréversible un carbone rudimentaire en un carbone turbostratique.
- Graphitisation : traitement thermique irréversible permettant de développer, sous certaines conditions, un carbone graphitique à partir d'un carbone rudimentaire ou turbostratique.
- Carbone graphitable : carbone rudimentaire (ou turbostratique) pouvant se transformer en un carbone graphitique suivant un traitement thermique de graphitisation.
- Carbone non-graphitable : carbone rudimentaire (ou turbostratique) ne pouvant pas développer une structure graphitique suivant un traitement thermique de graphitisation.

L'une des importantes préoccupations industrielles de l'ingénierie des carbones [5] est le développement et l'optimisation de nouvelles sources de carbones rudimentaires pour la production de carbones technologiques par carbonisation/graphitisation. De plus, l'optimisation des propriétés de nouveaux carbones technologiques[14–16] stimule toujours la recherche scientifique afin de répondre aux besoins en termes de matériaux innovateurs de plus en plus complexes. Puisque ces propriétés sont souvent liées à la graphitabilité d'un carbone rudimentaire, cette problématique d'optimisation renforce la nécessité d'une meilleure compréhension du processus de graphitisation/carbonisation. Par exemple, pour l'industrie métallurgique[17–19], la baisse de qualité des coques pétrochimiques et la moindre disponibilité des sources traditionnelles de brais entraînent une augmentation substantielle des coûts de production de l'aluminium. En effet, lors de la production de ce métal, la cellule d'électrolyse doit consommer une part importante de l'anode de carbone (qui est constituée de carbone turbostratique) et une certaine quantité d'une cathode de carbone (qui est constituée de carbone graphitique). Typiquement[20], ~ 400 kg d'anode de carbone doit réagir électrochimiquement avec l'alumine dissoute dans le bain d'électrolyse à $\sim 960^\circ\text{C}$ pour produire une tonne d'aluminium. La problématique principale des anodes est que la baisse de qualité des carbones rudimentaires diminue la qualité de ces anodes finales produites par carbonisation. Par divers mécanismes, les anodes de moins bonne qualité se consomment de façon plus importante

durant l'opération du procédé. En plus du coût économique évident de ce problème, cette surconsommation de carbone nuit à la performance environnementale du procédé. En effet, tout le carbone consommé produit inévitablement du CO et/ou du CO₂. Donc, la surconsommation relative de carbone entraîne des émissions supplémentaires indésirables de gaz à effet de serre. Cependant, il est possible de contrecarrer certains de ces effets négatifs en modifiant certaines propriétés [21, 22] liées à la graphitabilité des carbones rudimentaires des électrodes (par exemple, la densité). Une meilleure compréhension des facteurs contrôlant la carbonisation/graphitisation contribue à un procédé de production d'aluminium plus vert. Concernant la problématique des blocs cathodiques, la diminution des stocks de brais graphitables pour la production de ces dernières nécessite de développer de nouvelles sources (par exemple, un brai à base de résidus forestiers [23]) pour remplacer les sources traditionnelles. De plus, on peut développer de nouvelles techniques [24] de carbonisation pour contrecarrer les effets négatifs de l'utilisation d'un brai de moindre qualité. Somme toute, pour répondre à ces deux problématiques (anode et cathode), il est important de concevoir des outils permettant de modéliser et prédire le comportement de graphitisation/carbonisation de divers carbones. Ainsi, il serait plus aisé d'identifier rapidement quelles sources de carbone seraient le mieux adaptées à la production de ces électrodes tout en proposant des voies d'ajustement des propriétés structurales que devraient posséder ces électrodes pour minimiser leur consommation durant l'électrolyse. Une des approches de modélisation les plus pertinentes pour la résolution simultanée de ces deux problématiques est la prédiction théorique de la graphitabilité des carbones en fonctions de certaines caractéristiques des carbones rudimentaires. La graphitabilité sera donc au cœur de la présente thèse de doctorat.

La modélisation thermodynamique [25] est un outil performant pour le développement de formalismes mathématiques décrivant les transformations irréversibles ou réversibles par traitement thermique de plusieurs variétés de matériaux. Cette approche consiste en l'élaboration de modèles pour le calcul de différentes propriétés thermodynamiques/physiques/chimiques d'une phase d'un matériau (une phase étant définie comme une région dans l'espace où les propriétés sont uniformes) en fonction de conditions variables de température et de pression. Par la suite, il est possible de calculer le changement de ces propriétés lorsque le matériau passe d'une phase à l'autre par l'application de diverses équations prédictives. Développée principalement pour les transitions de phase réversibles [26–29] (réversible au sens qu'un matériau peut passer de la phase A à la phase B et revenir ensuite à la phase A par le procédé inverse), certains principes de cette approche de modélisation s'appliquent aux transformations irréversibles [30, 31] (pour un matériau donné, il est possible de passer de la phase A vers la phase B, mais pas de la phase B vers la phase A). Cette distinction est importante, car la graphitisation et la carbonisation sont des transformations irréversibles (un carbone graphi-

tique ne peut pas spontanément se transformer en carbone turbostratique). Le formalisme thermodynamique des transformations irréversibles est généralement plus limité en termes d'applications que celui des transitions réversibles. Cependant, la présente thèse défendra que la thermodynamique des procédés irréversibles soit viable pour la modélisation du processus de graphitisation.

De manière plus formelle, le présent projet de doctorat porte sur le développement d'une nouvelle théorie thermodynamique pour le processus de graphitisation. L'objectif de ce dernier est la conception d'un modèle mathématique pour la prédiction de la graphitabilité des carbones. Il est espérer qu'un tel formalisme pourrait dans le futur servir à mieux identifier les facteurs physico-chimiques pouvant différencier les carbones graphitables des carbones non-graphitables. Initialement, la portée de ces travaux était limitée à la correction d'un précédent modèle thermodynamique [32] pour le calcul à très haute température de l'énergie de Gibbs des cristallites de coke (unité structurale fondamentale des carbones graphéniques). Cependant, des résultats encourageants sur la modélisation thermodynamique du processus de graphitisation des carbones graphitables ont débouché sur le développement d'une approche de graphitabilité généralisée aux carbones graphitables et non-graphitables. La présente thèse détaillera les fondements de cette approche.

La structure de la présente thèse est la suivante. Une revue de la littérature sera d'abord faite. Par la suite, les objectifs de la thèse seront définis. Puis, la logique scientifique liant les quatre chapitres de la présente thèse sera faite (chaque chapitre de la thèse étant un article scientifique). Le lien entre la théorie proposée pour le procédé de graphitisation et un nouveau modèle d'application pour le calcul des émissions de gaz à effet de serre découlant de la consommation du carbone lors de la production de l'aluminium sera fait dans cette partie structurale de la thèse. Les chapitres de la thèse seront ensuite abordés. Finalement, une brève discussion sera faite afin d'identifier les forces et les faibles de la présente thèse ainsi que les futures contributions scientifiques pouvant se baser sur les travaux accomplis à ce jour.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

La nature pluridisciplinaire de cette thèse requiert une revue de la littérature de divers champs d’expertise. En effet, combinant des notions de thermodynamique, d’électrochimie et de modélisation numérique, le présent travail de recherche démontrera la nécessité d’une théorie physique innovatrice de combiner plusieurs connaissances pratiques et théoriques dans le but de proposer de nouvelles solutions en science des matériaux. En premier lieu, une revue des modèles conceptuels existant pour la compréhension qualitative de l’évolution de la structure des carbones graphitables et non-graphitables lors de la carbonisation et de la graphitisation sera présentée (Section 2.1). L’importance sera mise sur comment ces modèles structurels visualisent les transformations induites par la graphitisation et la carbonisation et sur la nature du fil conducteur historique liant ces différents modèles de graphitisation. Plus précisément, la Section 2.1.1 discutera du premier modèle historique de graphitisation par Franklin, la Section 2.1.2 portera sur le modèle de Oberlin et la Section 2.1.3 portera sur le modèle de Harris.

Par la suite, une revue des approches cinétiques pour la modélisation de la graphitisation sera faite à la Section 2.2. L’importance de l’impact du temps sur la graphitisation et la graphitabilité sera discutée. En thermodynamique des phénomènes réversibles, le temps n’est pas un paramètre de modélisation. Cependant, ce dernier doit être implicitement tenu en compte si l’on cherche à formaliser mathématiquement un phénomène thermodynamique irréversible. Pour ce faire, il est donc important de qualitativement comprendre comment le temps interagit avec la température lors de la graphitisation.

Ensuite, une revue de certains aspects théoriques de la présente thèse sera discutée aux Sections 2.3, 2.4 et 2.5. La Section 2.3 traitera de la théorie physique des groupes de renormalisation appliquée aux transitions de phase des matériaux. La Section 2.4 rappellera les principes de bases pour la modélisation thermodynamique des carbones graphitables selon le précédent modèle de Ouzilleau [32]. La Section 2.5 présentera la philosophie générale derrière la modélisation thermodynamique de phénomènes irréversibles et hors-équilibre. Les concepts phénoménologiques vues dans ces sections seront la base de la présente théorie thermodynamique de la graphitisation.

Finalement, puisque l’application de la présente théorie vise l’industrie de l’aluminium, une brève revue du rôle du carbone pour l’électrochimie de l’aluminium sera faite à la Section 2.6. L’emphase sera mise sur les facteurs expérimentaux ayant un impact sur la quantité d’émissions de CO et de CO₂ lors de l’électrolyse. Spécifiquement, le modèle de Drossbach

pour le calcul du ratio CO/CO_2 dans le gaz résultant de la consommation primaire de l'anode de carbone sera discuté.

2.1 Modèles conceptuels de graphitisation

La structure du graphite parfait a été identifiée pour la première fois par Bernal [13] en 1924 et est présentée à la Figure 2.1. Les distances interatomiques du graphite parfait sont les suivantes : la distance interplanaire d_{002} (qui est égale à la valeur $c/2$ de la Figure 2.1) est de 0.3354 nm, la distance interatomique (dans le plan) est de 0.142 nm et la distance c de l'empilement de type ABAB est de 0.670 nm. Cette structure atomique est anisotrope. En effet, l'énergie covalente de liaison [33] entre les atomes dans le plan est environ cent fois plus grande que l'énergie interplanaire dans la direction orthonormale aux plans. Les liaisons covalentes de carbone dans le plan possèdent une hybridation de type sp^2 . Cette hybridation est associée à la présence de liens π délocalisés dans la structure ce qui confère une stabilité chimique supérieure [32] au carbone en comparaison aux structures de carbone sans délocalisation comme le cyclohexane. Par définition, le graphite parfait est un monocristal possédant une taille infinie dans les deux directions cristallographiques (dans le plan et perpendiculaire au plan). Dans sa revue des propriétés physiques des graphites de haute perfection, la plus haute taille de cristallite, dans la direction du plan (propriété représentée avec la variable L_a), Kelly [34] rapporte que l'échantillon le plus parfait est le graphite naturel de Smith [35] où $L_a = 10 \times 10^{-2}$ cm. En réalité, la plupart des graphites et autres carbones graphitiques sont des structures polycristallines de carbone. Plus la taille moyenne des cristallites constituant d'un matériau de carbone est grande, plus la structure d'un carbone graphitique approche celle du graphite parfait. Donc, deux paramètres cristallographiques caractérisent les cristallites d'un polycristal de graphite : le diamètre moyen des plans graphéniques d'une cristallite (L_a) et la hauteur moyenne de l'empilement de plans graphéniques d'une cristallite dans la direction perpendiculaire au plan (L_c). Puisque la taille dans la direction du plan graphénique (L_a) est corrélée [36] à la valeur du d_{002} (espacement interplanaire entre deux plans graphéniques d'une cristallite), plus la valeur de L_a diminue, plus la valeur du d_{002} augmente par rapport à celle du cristal parfait (0.3354 nm) et par conséquent, moins le carbone est graphitique. On mesure habituellement le L_a d'une cristallite par diffraction des rayons-X (DRX). Cependant, tel que rapporté par Rouzaud et Oberlin [37] et Iwashita *et al.* [38], d'un point de vue plus strict, la mesure du L_a par DRX représente plutôt la taille approximative de plans graphéniques continus et distordus au sein de la mésostructure du matériau de carbone. Puisque certains plans de grande taille peuvent développer des distorsions internes importantes suite à un traitement thermique à haute température [9], la mesure du L_a par

DRX devrait donc être interprété dans ce cas comme la taille des domaines cohérents de la mésostructure. Pour cette raison, la mesure du L_a par microscopie électronique [39] ou par spectroscopie Raman [40] peut différer de celle obtenue par DRX. Dans le cadre de la présente thèse, il sera considéré que la mesure du L_a par DRX est une bonne approximation du diamètre des plans graphéniques des cristallites sur la base que le niveau de distorsion interne de ces dernières est généralement faible pour des diamètres de moins de 10 – 15 nm [9, 41]. Cette hypothèse est cohérente avec les mesures par DRX et par spectroscopie Raman de Vazquez-Santos obtenues sur certains carbones graphitables *et al.* [40].

Il n'existe pas suffisamment de sources naturelles de graphite de qualité pour répondre aux besoins industriels pour les carbones graphéniques. Pour cette raison, la transformation de carbones rudimentaires en carbones turbostratiques et graphitiques respectivement par carbonisation et graphitisation a été largement étudiée [5, 8, 12, 33, 42, 43]. Historiquement, il était pratique courante de catégoriser les carbones soit comme un matériau mou ou dur (angl. *soft carbons*, *hard carbons*). Les carbones mous sont produits à partir de la solidification réactive d'une mésophase fluide se formant à relative basse température ($\sim 500^\circ\text{C}$) lors d'un traitement thermique donné. La mésophase peut se décrire comme un cristal liquide sphérique métastable composé de molécules graphéniques relativement bien orientées l'une par rapport à l'autre. Le terme mésophase décrit donc les corps sphériques présents dans les brais lors d'un traitement thermique, un phénomène rapporté pour la première fois par Brook et Taylor [44]. Un carbone carbonisé (ou graphité) n'ayant pas été formé à partir de la solidification d'une mésophase est généralement qualifié de carbone dur. Dans ce cas précis, la graphitisation s'effectue plutôt par polymérisation créant ainsi une plus large variabilité de structures cristallines graphéniques par rapport aux carbones issus d'une mésophase. Il a souvent été écrit que les carbones durs sont non-graphitables et que les carbones mous sont graphitables. La réalité est plus complexe. Par exemple, certains carbones mous développent une nanostructure non-graphitable similaire à celle des carbones durs. Expérimentalement [9], le caractère graphitable ou non-graphitable des carbones est dépendant de la concentration relative d'oxygène ou de soufre dans la structure lors la carbonisation à basse température ($\sim 500^\circ\text{C}$). De plus, les matériaux de carbone à basse teneur en hydrogène sont généralement aussi peu graphitables. Le mécanisme de carbonisation suivant la solidification de la mésophase est principalement contrôlé par la perte des chaînes latérales organiques interreliant les cristallites graphéniques (ces cristallites étant le fruit de la solidification progressive des molécules graphéniques de la mésophase initiale) ainsi que la perte des hétéroatomes (oxygène, soufre, hydrogène, azote) initialement retrouvés dans la structure aromatique de ces dernières. La célèbre représentation de Marsh (Figure 2.2) présente une vue d'ensemble du processus de carbonisation et graphitisation lorsque $T > 1000\text{ K}$. Marsh propose que la

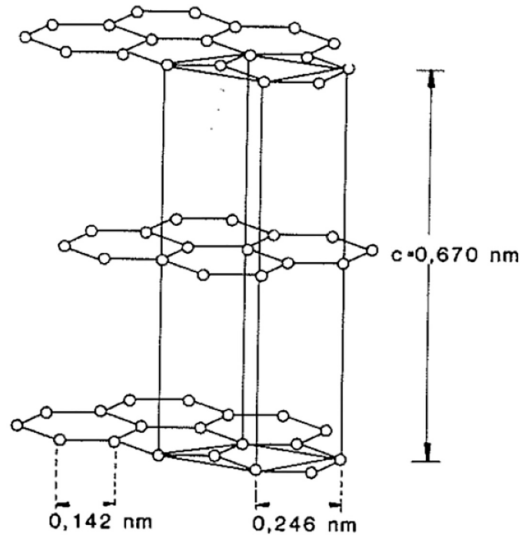


Figure 2.1 Configuration hexagonale de Bernal [13] pour le graphite parfait (empilement ABAB). **Image tirée de [33]**

graphitisation soit représentée comme débutant à une température de $\sim 1700 \text{ K}$. La présente thèse démontrera que cette proposition par Marsh pour le seuil expérimental du début de la graphitisation est cohérente avec les développements thermodynamiques sur le processus de graphitisation découlant des travaux à l'étude. La suite de la revue de la littérature discutera des principaux modèles expérimentaux (modèle de Franklin, modèle de Oberlin) ayant permis à Marsh de développer la Figure 2.2 ainsi que la plus récente tentative de modélisation de Harris pour une meilleure compréhension des différences de graphitabilité entre les carbones non-graphitables et graphitables.

2.1.1 Modèle de Franklin

Le modèle de Franklin [8, 46] est souvent crédité [12, 47] comme étant l'une des premières itérations d'un modèle conceptuel pour expliquer certaines des mesures et observations clés résultant de la comparaison entre la structure d'un carbone rudimentaire et celle d'un carbone graphité (carbone ayant développé une structure graphitique suivant un processus de graphitisation). L'essence fondamentale du modèle de Franklin est la présence de cristallites graphéniques de carbone dans la mésostructure du matériau de carbone suivant un traitement thermique. Ces cristallites constituent la proportion dominante de la population d'atomes de carbone du matériau. Elles sont interreliées l'une par rapport à l'autre par un réseau de molécules de carbones. L'ensemble de ces molécules forme la matière intercristalline du matériau et assure l'intégrité mécanique de la mésostructure. La nature exacte de cette matière

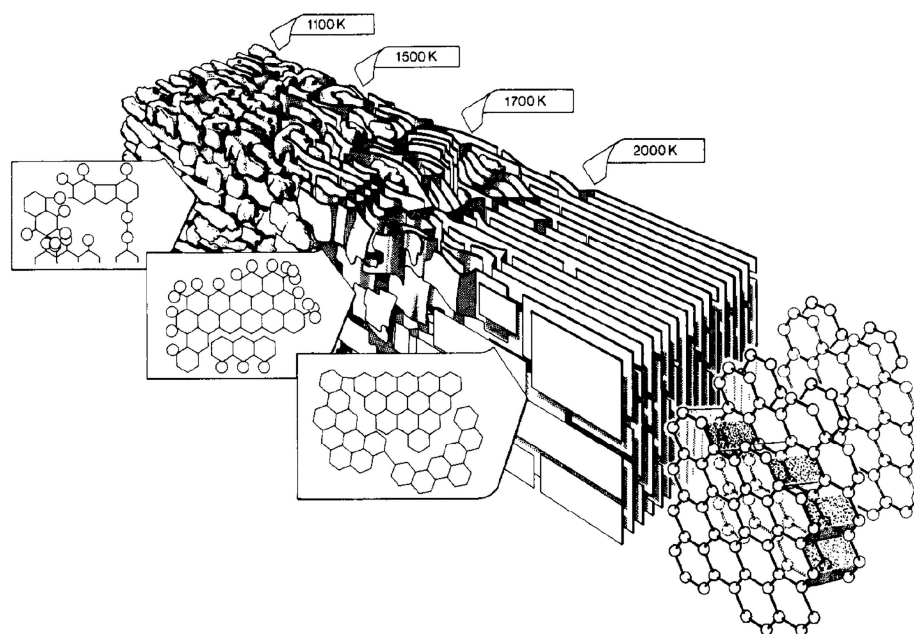


Figure 2.2 Représentation visuelle empirique du processus de graphitisation selon Marsh.
Image tirée de [45]

intercristalline n'est pas précisée par Franklin. Le modèle de Franklin est présenté à la Figure 2.3a pour le cas d'un carbone non-graphitable et pour le cas d'un carbone graphitable à la Figure 2.3b.

Le modèle de Franklin, supporté par les travaux de Warren et Biscoe [48], Bacon [49] et Fischbach [12], a identifié certaines des caractéristiques clés du processus de graphitisation. Par exemple, l'identification du seuil minimal de diamètre de cristallite (L_a) de 10 – 15 nm pour le développement significatif de l'ordre graphitique tridimensionnel découle directement des travaux de Franklin. Ces derniers ont aussi bien démontré que la croissance des cristallites et leur ordonnancement graphitique progressif s'effectue par le réarrangement des plans graphéniques des cristallites plutôt que par le mouvement d'atomes individuels de carbone (ou de groupes de quelques atomes indépendants) d'une cristallite à l'autre. De plus, il a été déterminé que la mesure moyenne du d_{002} (l'espacement moyen entre les plans graphéniques d'une cristallite) d'une cristallite, en absence d'hétéroatomes, est la conséquence d'une distribution de valeurs discrètes de deux d_{002} critiques : la valeur discrète graphitique ($d_{002} = 0.3354$ nm) et la valeur discrète de l'ordre turbostratique ($d_{002} = 0.344$ nm). Dans la thèse à l'étude, le terme turbostratique définit la présence d'un ordre cristallographique à deux dimensions complet (absence totale d'ordonnancement graphitique) dans une cristallite graphénique de

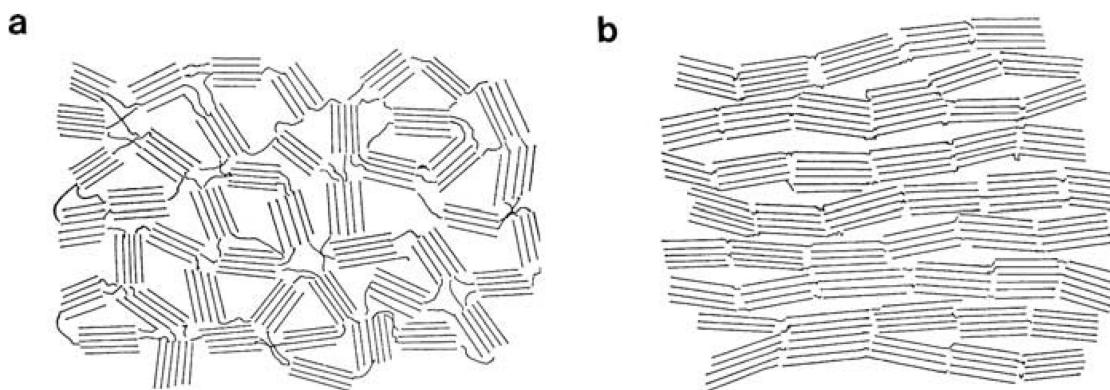


Figure 2.3 Modèle de Franklin [8, 46] pour la structure des carbones suivant un traitement thermique de carbonisation : a) carbone non-graphitable ; b) carbone graphitable. **Image tirée de [8]**

carbone en absence d'hétéroatomes. Cette définition est tirée des travaux de Oberlin et Bonnamy [36] qui ont longuement étudié la graphitation des carbones (le modèle de Oberlin sera discuté à la Section 2.1.2). Le modèle de Franklin fut aussi l'un des premiers à introduire la notion de carbone non-organisé (angl. *non-organized carbon*). Le carbone non-organisé fait ici référence à tout atome de carbone (ou molécule de carbone) n'ayant pas été incorporé dans la nanostructure graphénique des cristallites. Donc, ce type de carbone est principalement composé des molécules qui relient les cristallites indépendantes du modèle de Franklin à la Figure 2.3.

Le modèle de Franklin est aussi l'un des premiers à discuter certaines des différences structurales pouvant distinguer les carbones graphitables des carbones non-graphitables. Par exemple, il est rapporté [8] que le traitement thermique (température maximale de 1000 °C) d'un échantillon de PVDC produit une structure partiellement composée de cristallites graphéniques et de carbone non-organisé. Le diamètre rapporté des plans graphéniques (L_a) pour cet échantillon de Franklin est rapporté à 1.6 nm. Le carbone non-organisé produit une contribution au spectre de diffraction des rayons-X (DRX) qui se rapproche de celle d'un gaz. Dans cet échantillon, on observe qu'une certaine fraction des plans graphéniques ne possèdent pas de parallélisme alors que le reste semble être groupé par paire dont le $d_{002} = 0.37$ nm. C'est donc Franklin qui fût la première à clairement identifier que la structure des carbones non-graphitables partagent les mêmes types de structure (carbone graphénique sous forme de cristallites et carbone non-organisé) qu'un carbone graphitable. Les distinctions entre les carbones graphitables et non-graphitables, selon Franklin, passe par des variations dans les propriétés suivantes de ces structures fondamentales : diamètre des plans graphéniques, présence de groupes parallèles et distance interplanaire et proportion de carbone non-organisé.

Par exemple, pour d'autres types de carbones comme le PVC (angl. *polyvinyl chloride*), le traitement thermique à une température maximale de 1000 °C produit un carbone graphitable dont le diamètre des cristallites est d'environ 2 nm et où le nombre de plans graphéniques par cristallite varie entre deux et quatre. Le carbone non-intégré aux structures graphéniques de cet échantillon de PVC est réparti dans la pseudo-phase du carbone non-organisé (ce dernier interrelie les cristallites graphéniques). Une pseudo-phase d'un matériau est généralement définie comme une région de l'espace où les propriétés physiques du matériau sont uniformes. La structure locale exacte du carbone non-organisé est inconnue dans le modèle de Franklin. Cependant, puisque que ce dernier semble produire une réponse en DRX semblable à un milieu diffus (Franklin utilise le terme *gas-like contribution* pour qualifier la réponse DRX du carbone non-organisé), il est possible de considérer ce dernier comme une pseudo-phase uniforme d'un point de vue statistique au même sens qu'un gaz (absence d'ordre local, mais statistiquement uniforme dans son ensemble). Distinction importante, le carbone non-organisé n'est pas un gaz, mais bien une pseudo-phase solide de basse densité. Récapitulant, selon le modèle de Franklin, la structure des carbones graphitables et non-graphitables se décrit par un modèle à deux pseudo-phases : la pseudo-phase des cristallites graphéniques et la pseudo-phase du carbone non-organisé.

Franklin rapporte une interaction expérimentale d'intérêt pour la compréhension de la nature fondamentale du carbone non-organisé suivant la carbonisation. Supposons premièrement un carbone donné traité à 1000 °C. On définit le diamètre des cristallites avec la variable L_a , le pourcentage de carbone non-organisé par la variable A et le nombre de plans graphéniques par cristallite avec la variable M . Lorsque le carbone initial est carbonisé à $T > 1000$ °C (mais que la température n'est pas suffisamment élevée pour graphiter le carbone), on observe que la variable M n'augmente pas de façon significative. Cependant, suivant le traitement thermique, la variable L_a de la pseudo-phase des cristallites graphéniques augmente et la variable A diminue. Donc, lors de la carbonisation, le principal mécanisme de transformation est la croissance des cristallites par la consommation de la pseudo-phase du carbone non-organisé. Franklin [8, 46, 50] rapporte qu'il est possible de mesurer la proportion de carbone non-organisé d'un carbone carbonisé par l'effet de diffusion Compton [51] (angl. *Compton scattering*). La diffusion Compton est définie comme la collision entre un photon incident et un électron d'une orbitale de basse énergie (par conséquent éloignée du noyau) d'un atome donné. Puisque l'énergie du photon incident est beaucoup plus grande que l'énergie maintenant l'électron dans cette orbitale superficielle, la collision se comporte de manière similaire à celle entre un électron libre et un photon. Le photon incident ne disparaît pas lors d'une collision de type Compton. Sa trajectoire incidente est cependant modifiée suivant l'impact avec l'électron de couche extérieure par un angle θ . L'énergie transférée du photon à l'électron

de couche extérieure est dépendante de la valeur de l'angle θ . Puisque la collision peut être approximée à une simple interaction photon-électron, le transfert d'énergie n'est pas affecté par le numéro atomique, la densité ou toute propriété de l'atome à l'étude. Si $\theta \sim 0^\circ$, l'énergie du photon après la collision est maximale. Si $\theta \sim 180^\circ$, l'énergie du photon est minimale. Les détails de la méthode de Franklin pour l'estimation de la valeur de A dépasse le cadre de la présente thèse. Pour plus de détails sur cette méthode, un exemple d'application [52] est présenté dans le papier de Noda et de Inagaki.

Afin de mieux comprendre la relation entre A (la fraction de carbone non-organisé) et L_a , Franklin [8] a carbonisé à 1000°C plusieurs carbones rudimentaires et a mesuré la valeur de ces deux variables sur chacun d'entre eux. Les résultats de cette expérience sont présentés à la Figure 2.4. De ces résultats, Franklin conclut qu'il existe une relation singulière entre A et L_a . Une conclusion d'importance de cette relation est que la valeur de A est négligeable lorsque L_a devient plus grand que $\sim 2.5\text{ nm}$. Franklin propose donc le scénario suivant pour l'effet du traitement thermique sur les interactions entre A , L_a et M (le nombre de plans graphéniques par cristallite). Les traitements thermiques de basse température ($\sim 1000^\circ\text{C}$) consomment le carbone non-organisé ce qui résulte en la croissance des cristallites du matériau. Par la suite, lorsque la valeur de A devient essentiellement négligeable, la croissance du diamètre des cristallites est accompagnée d'une augmentation de la valeur de M . Suivant cette logique, Franklin tente de produire une fonction empirique pour la relation entre M et L_a de ces échantillons. Les résultats démontrent que l'ensemble des données peut être reproduit si l'on suppose que deux fonctions distinctes pour la relation $L_a(M)$ existent : une fonction pour la classe des carbones graphitables et une fonction pour la classe des carbones non-graphitables. Les échantillons graphitables de Franklin sont le PVC, un coke de pétrole, un coke de brais et un échantillon de charbon à faible teneur en oxygène. Les échantillons non-graphitables sont le PVDC, deux charbons à haute teneur en oxygène, un charbon de bois et un échantillon d'hexachlorobenzène. Franklin en conclut donc que, sur la base de l'allure de sa fonction mathématique $L_a(M)$, les carbones se distinguent en deux classes c'est-à-dire les graphitables et les non-graphitables. Cette constatation a souvent été généralisée en l'idée que les carbones se divisent en deux groupes indépendants : les carbones graphitables et les carbones non-graphitables. Cependant, bien que la fonction $L_a(M)$ semble en apparence regrouper en deux classes les carbones de Franklin, la graphitabilité n'est pas une propriété binaire. En effet, Monthieux *et al.* [6] ont démontré que la fonction de graphitabilité $d_{002}(T_{HT})$, où T_{HT} est la température de traitement thermique, présente une continuité entre les carbones graphitables et non-graphitables. La notion de graphitabilité ne peut donc pas être simplifiée à séparer les carbones en deux classes distinctes. Il faut considérer que cette propriété, au sens de la fonction $d_{002}(T_{HT})$, est un spectre allant des carbones graphitables, aux carbones semi-

graphitables et finalement aux carbones non-graphitables. Il est important de spécifier que Franklin [8], sur la base de la mesure empirique de la fonction $L(M)$ d'échantillons de charbons et d'antracites, avait déjà suggéré qu'une classe intermédiaire de carbone, à mi-chemin entre le graphitable et non-graphitable, serait nécessaire pour la classification des types de carbone. Cependant, la graphitabilité mesurée par Monthieux a été la première démonstration formelle que le modèle à trois classes de Franklin n'est pas approprié car la graphitabilité est une propriété continue.

Franklin [8] rapporte aussi que la densité est apparemment reliée à la graphitabilité des carbones. En effet, selon ses résultats, les carbones ayant un grand volume de pores de très petite taille sont généralement non-graphitables. Les carbones compacts, eux, sont graphitables. Cependant, cette hypothèse de Franklin ne semble pas être confirmée par la mesure du caractère graphitable d'un échantillon d'antracite ayant un haut volume de fine porosité. Il semblerait que le volume des pores ne soit pas le facteur décisif de la graphitabilité pour tous les carbones. Un autre facteur plus fondamental doit donc être à la source des variations de graphitabilité des carbones. C'est ce qui amène ultimement Franklin à conclure que la graphitabilité des carbones dépend fortement du caractère anisotrope des cristallites graphéniques fondamentales de la structure (Figure 2.3). Selon cette approche, un carbone contenant un grand volume de pores de très petite taille et une faible anisotropie serait non-graphitable. Un carbone plus compact et de haute anisotropie serait graphitable. Le volume de la porosité de très petite taille est relié à une augmentation de la tendance du carbone à se localiser dans la pseudo-phase du carbone non-organisé interreliant les cristallites graphéniques du matériau de carbone. De plus, la tendance à favoriser la formation de carbone non-organisé lors de la carbonisation à basse température est forte chez les carbones ayant une faible concentration d'hydrogène et une haute concentration d'oxygène.

Pour expliquer son approche de graphitabilité, Franklin propose un mécanisme de graphitisation où les carbones modifient leur structure par le mouvement de plans graphéniques parfaits (soit de manière individuelle ou par groupe de plans). Ce phénomène se produit lors de la décomposition à très haute température du système de carbone non-organisé interreliant les cristallites. Franklin propose que le premier facteur déterminant pour la graphitabilité est l'orientation mutuelle des cristallites. En effet, durant la décomposition du carbone non-organisé à haute température, l'énergie d'activation pour le processus d'alignement des cristallites fortement mal orientées est trop élevée et la graphitisation ne peut procéder. Concernant le deuxième facteur de graphitabilité de Franklin, il est dépendant de la quantité relative de carbone non-organisé interreliant. Selon ce principe, une importante présence de carbone non-organisé nuira nécessairement à la capacité du matériau à aligner ses cristallites à haute température et donc, ultimement, le potentiel de graphitisation de ce dernier sera moindre.

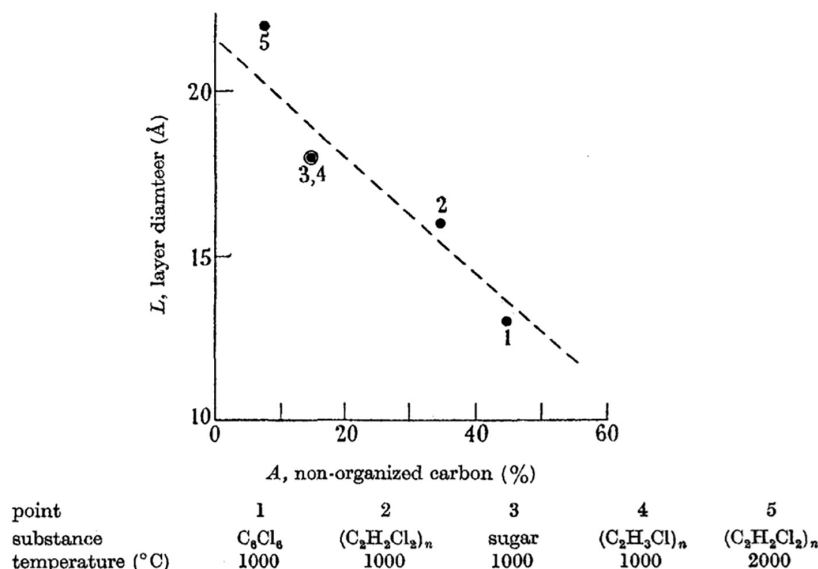


FIGURE 1. Relationship between the percentage of non-organized carbon, A , and the diameter, L , of the graphite-like layers.

Figure 2.4 Relation entre le pourcentage de carbone désorganisé (A) et le diamètre des cristallites graphéniques L (où $L = L_a$) pour plusieurs types de carbones carbonisés. **Image tirée de [8]**

Dans les années suivant la proposition de ce mécanisme de graphitabilité, certains auteurs ont mis en doute sa validité.

L'une des critiques de ce modèle vient de Maire et Mering [53]. En effet, ces derniers ne supportaient pas l'idée que la graphitisation procède par le mouvement de plans (ou de groupes de plans) graphéniques parfaits. Ils proposèrent plutôt un modèle où la graphitisation procède par l'élimination de défauts, spécifiquement un atome « interstitiel » de carbone localisé et attaché à chaque côté de deux plans graphéniques adjacents. Les différences de comportement de graphitisation entre divers carbones (dont certains sont caractérisés par des valeurs ponctuelles de d_{002} similaires) sont attribuées à des variabilités de concentration de ces atomes interstitiels. Selon ce modèle, la graphitisation s'explique par la transition d'un arrangement aléatoire des atomes interstitiels vers un arrangement organisé de ces derniers, en relation avec les plans graphéniques des cristallites. Le modèle de Maire et Mering possèdent deux faiblesses importantes dans sa conceptualisation de la graphitisation. La première est qu'il existe peu d'évidence expérimentale pour l'existence de ce type de défaut interstitiel (un atome singulier de carbone liant deux plans graphéniques). Cela implique que ce type de défaut, s'il existe, est présent en très faible quantité dans les structures graphitables. Il est peu probable que des variations infimes de concentration de ce type de défaut expliquent les

différences importantes de graphitabilité que l'on observe dans plusieurs types de structures de carbones suivant la graphitation. De plus, le modèle de Mering n'a été validé que pour certains types de carbone (cokes de brais et PVC). L'applicabilité du modèle aux carbones non-graphitables n'a pas été démontrée.

Des critiques notables proviennent de Ruland [54] et Ergun [55]. Ces derniers reprochent à l'approche simplifiée du modèle de Franklin de simplifier de façon irréaliste la graphitation au simple réarrangement de plans graphéniques parfaits dans les cristallites. Il est plutôt recommandé de considérer une approche statistique pour tenir compte de la contribution des distorsions et autres défauts structuraux sur la graphitabilité des carbones. Par exemple, il serait nécessaire d'inclure non seulement les atomes interstitiels individuels, mais aussi les groupes d'atomes interstitiels, les liens carbone-carbone interreliant les cristallites, les lacunes dans les structures graphéniques ou encore les liens carbone-carbone distordus présents à l'intérieur des plans graphéniques. Fischbach [12] se joint à la critique de l'idée que la graphitation procède par le réarrangement de plans graphéniques parfaits. Son argument concernait le fait que cette représentation n'était pas compatible avec la modélisation des énergies d'activation du processus. En effet, ce dernier était surtout critique par rapport au problème que la graphitation, sous la représentation de Franklin, nécessite de supposer une coopération entre les cristallites indépendantes pour permettre leur alignement mutuel et le développement de l'ordre graphitique à la suite d'une étape d'activation donnée (par exemple, la brisure d'un lien carbone-carbone entre deux cristallites). Fischbach propose plutôt de visualiser le développement de l'ordre graphitique entre les plans graphéniques des cristallites comme un processus procédant par l'élimination progressive des défauts interstitiels et internes des cristallites. Selon Fischbach, ce scénario de graphitation est cohérent avec ses mesures des énergies d'activation et ne nécessite pas d'accepter une vision coopérative du processus de graphitation. Somme toute, comme avancé par Harris [47], le modèle de Franklin donne une vue d'ensemble du processus de graphitation acceptable dans l'ensemble, mais incomplète sous inspection détaillée. La principale raison est sa difficulté à expliquer les différences entre les propriétés des carbones graphitables et non-graphitables suivant la graphitation par un mécanisme énergétique singulier.

2.1.2 Modèle de Oberlin

Les travaux de Oberlin *et al.* [5, 9, 39] ont permis d'élucider plusieurs des aspects critiques des processus de carbonisation et de graphitisation. Particulièrement, il est maintenant possible de mieux distinguer les différentes transformations des carbones sur diverses gammes de températures. Les grandes lignes du modèle de Oberlin sont présentées ici, car ce dernier est le plus extensif des mécanismes existants pour la description de l'effet de la température sur la transformation progressive des carbones rudimentaires en carbones graphitiques.

Premièrement, la carbonisation sera discutée. La carbonisation est en soi divisée en deux processus : la carbonisation primaire et la carbonisation secondaire. La carbonisation primaire débute par la décomposition à une température relativement basse (généralement sous ~ 350 °C) d'un carbone rudimentaire contenant un mélange de carbone, d'hydrogène, de soufre, d'azote, d'oxygène. Cette décomposition cause un ramollissement du matériau de carbone rudimentaire. On obtient alors un gel composé de structures polyaromatiques, les BSUs (angl. *Basic Structural Units*, suspendues dans un milieu liquide relativement visqueux. Les BSUs peuvent être visualisées comme des empilements de deux à trois molécules similaires au coronène (Figure 2.5). La structure des BSUs, mesurée par Oberlin [9] pour plusieurs types de carbone, est approximativement uniforme. On parle donc d'un diamètre de moins de 1 nm (une valeur tentative de ~ 0.6 nm a été proposée) et d'un empilement de deux à trois couches de type coronène par BSU. Il est critique ici de comprendre que les BSUs (isolées) sont fondamentalement distinctes des cristallites graphéniques de Franklin. Par exemple [8], tel que discuté à la Section 2.1.1, le diamètre des cristallites d'un échantillon de carbone graphitable suivant un traitement thermique à 1000 °C est d'environ 4 nm et ces dernières sont composées d'approximativement 4 plans graphéniques par cristallite. Les cristallites d'un carbone non-graphitable, sous les mêmes conditions, développent un diamètre entre 1.5 et 2 nm et contiennent approximativement 2 plans graphéniques par cristallite. La BSU, bien qu'en apparence similaire à la cristallite graphénique, est caractérisée par une différence critique. Cette différence se manifeste principalement par le fait qu'il n'est pas possible pour une BSU de développer une disposition délocalisée des liens π au sein de ces molécules constituantes de pseudo-coronène de par le faible diamètre de ces dernières. Une cristallite graphénique, elle, peut délocaliser ses liens car son diamètre L_a est suffisamment important pour permettre un degré de liberté assez grand pour le réarrangement des liens au cœur de ces dernières. En idéalisant adéquatement la géométrie de la cristallite (schématisation selon Ouzilleau *et al.* [56]), il est calculé que la taille moyenne minimale pour le développement de cette délocalisation est $L_a \sim 1.5$ nm, un résultat cohérent avec les modèles de Franklin et de Oberlin.

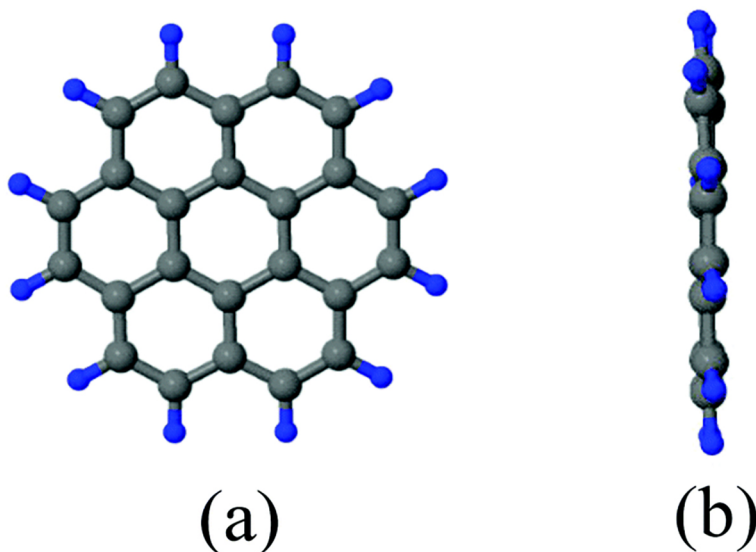


Figure 2.5 Structure d'une molécule de coronène représentant la configuration probable d'un des plans graphéniques d'une BSU isolée (une BSU contient de deux à trois plans de coronène). Les corps sphériques bleus représentent des atomes d'hydrogène. Les corps sphériques gris représentent des atomes de carbone : a) vue de plan de la molécule ; b) vue de côté de la molécule. **Image tirée de [57]**

Les BSUs sont interreliés par des chaînes aliphatiques à haute teneur en hydrogène et des molécules organiques contenant des hétéroatomes (azote, soufre, oxygène). Lorsque ce mélange visqueux est chauffé à une température approchant $\sim 450^\circ\text{C}$, les liens maintenant les BSUs dans le gel ont, dans l'ensemble, été décomposés par le traitement thermique. Ceci permet aux BSUs de réorganiser en des domaines ordonnés où les BSUs sont mutuellement regroupées et orientées l'une par rapport à l'autre. Ces domaines orientés se nomment les LMOs (angl. *Local Molecular Orientation*). La température où ces derniers se forment se nomme donc la température d'occurrence des LMOs (T_{LMOs}). À ce stade, le carbone existe toujours sous la forme d'un liquide fortement visqueux constitué d'un ensemble de LMOs, eux-mêmes étant composés de BSUs relativement mutuellement orientés. Puisque le LMO est liquide à ce stade, le terme mésophase aurait pu être employé comme synonyme pour décrire ce groupe. Lorsque le matériau liquide est chauffé à plus haute température ($\sim 550^\circ\text{C}$), ce dernier se solidifie (ce qui entraîne simultanément une diminution de volume de l'ensemble du matériau). Cette solidification est causée par la décomposition des dernières molécules aliphatiques du matériau ainsi que du domaine visqueux contenant les LMOs. La solidification est associée à la formation de deux sous-groupes à l'intérieur de chaque LMO : le sous-groupe des cristallites [9] (présentant l'apparence de colonnes isolées fléchies) et le sous-groupe interreliant [5]. Le sous-groupe interreliant est défini [5, 58] comme étant l'ensemble

des fonctions non-aromatiques servant à inter-connecter les colonnes isolées contenues dans chaque LMO. On retrouve le plus souvent une part importante d'hétéroatomes (oxygène, soufre, azote) dans le sous-groupe interreliant [9, 58]. À ce stade, c'est-à-dire lorsque toutes les dernières molécules aliphatiques se sont décomposées, un matériau solide est obtenu. Ce matériau se nomme le semi-coke. Une schématisation possible de la structure d'un semi-coke est présentée à la Figure 2.6. La température de solidification (entre $\sim 450^\circ\text{C}$ et $\sim 600^\circ\text{C}$) est nommée la température du semi-coke (T_{semicoke}). Oberlin rapporte que la différence de température ($T_{\text{semicoke}} - T_{\text{LMOs}}$) est affectée par le contenu en hydrogène, en oxygène et en soufre d'un carbone. Par exemple, si un matériau contient beaucoup d'hydrogène, peu de soufre et peu d'oxygène, la différence de température sera relativement importante. Sur la base des résultats de Oberlin, c'est le ratio atomique de la somme du contenu en oxygène et en soufre sur le contenu en hydrogène qui est inversement à la différence de température ($T_{\text{semicoke}} - T_{\text{LMOs}}$). Donc, si un carbone rudimentaire possède un ratio d'hétéroatome élevé (~ 0.1), la différence de température entre T_{LMOs} et T_{semicoke} est relativement faible (en comparaison à un carbone ayant un ratio de moins de 0.1. Cette tendance s'explique par le fait que l'oxygène et le soufre peuvent stabiliser les fonctions chimiques carbonées autres que les cristallites graphéniques. La carbonisation primaire se termine à T_{semicoke} ($\sim 550^\circ\text{C}$). La Figure 2.7 présente des arrangements possibles de LMOs selon le modèle de Oberlin pour divers carbones. L'aspect clé de cette Figure est que la présence de courbures dans la mésos-structure d'un matériau de carbone est associée à de faibles tailles moyennes pour les LMOs. Par exemple, le haut niveau de courbure de la structure cylindrique de la Figure 2.7f ne peut être construit que si les LMOs (ces derniers étant les domaines orientés de la mésos-structure) sont de très faible taille. Si la taille des LMOs augmente dans la configuration cylindrique, on obtient plutôt la structure de la Figure 2.7g.

De toute évidence, la carbonisation secondaire débute là où la carbonisation primaire se termine ($\sim 550^\circ\text{C}$). La structure du carbone rudimentaire est maintenant transformée en celle d'un carbone graphénique turbostratique où les atomes de carbone sont organisés sous la forme de cristallites (les colonnes isolées) mutuellement orientées dans les LMOs (conséquence de la solidification de la mésophase). La carbonisation secondaire est principalement associée au processus de relâchement de l'hydrogène, de l'oxygène, du soufre et de tous autres hétéroatomes dans le matériau de carbone. Concernant l'hydrogène, ce dernier est présent dans la groupe des cristallites graphéniques sous la forme d'hydrogène aromatique. Cette espèce atomique est liée à la surface prismatique des cristallites. La surface prismatique est celle perpendiculaire à la direction du plan graphénique d'une cristallite (surface perpendiculaire à la direction a à la Figure 2.8). Le soufre, quant à lui, est principalement retrouvé [9] dans les fonctions chimiques du sous-groupe interreliant. Le rôle du soufre est de contri-

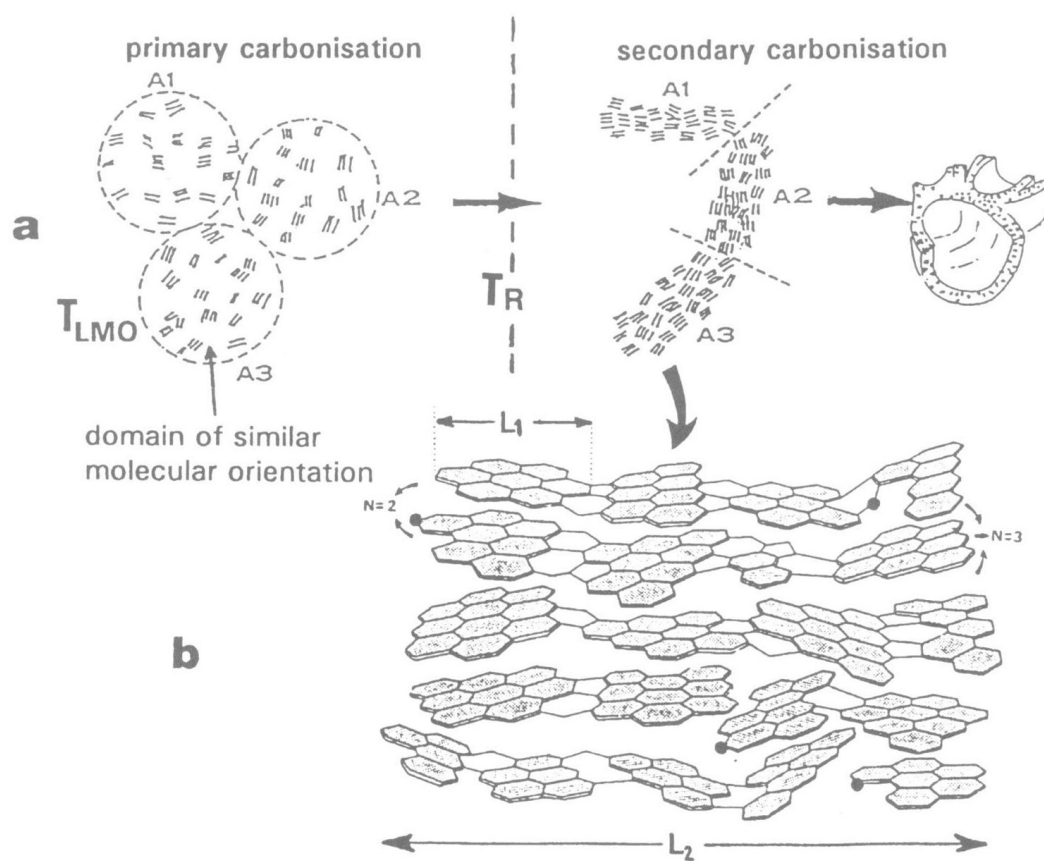


Figure 2.6 Schématisation représentant l'effet de la transition de la carbonisation primaire à la carbonisation secondaire sur la mésostructure des LMOs : a) vue d'ensemble de la transformation des LMOs par la solidification réactive de la mésophase ; b) Représentation sommaire d'un LMO de taille L_2 où les cristallites (empilements locaux de diamètre L_1) sont interreliées par les différentes composantes du sous-groupe interreliant (hétéroatomes et fonctions non-aromatiques). **Image tirée de [1]**

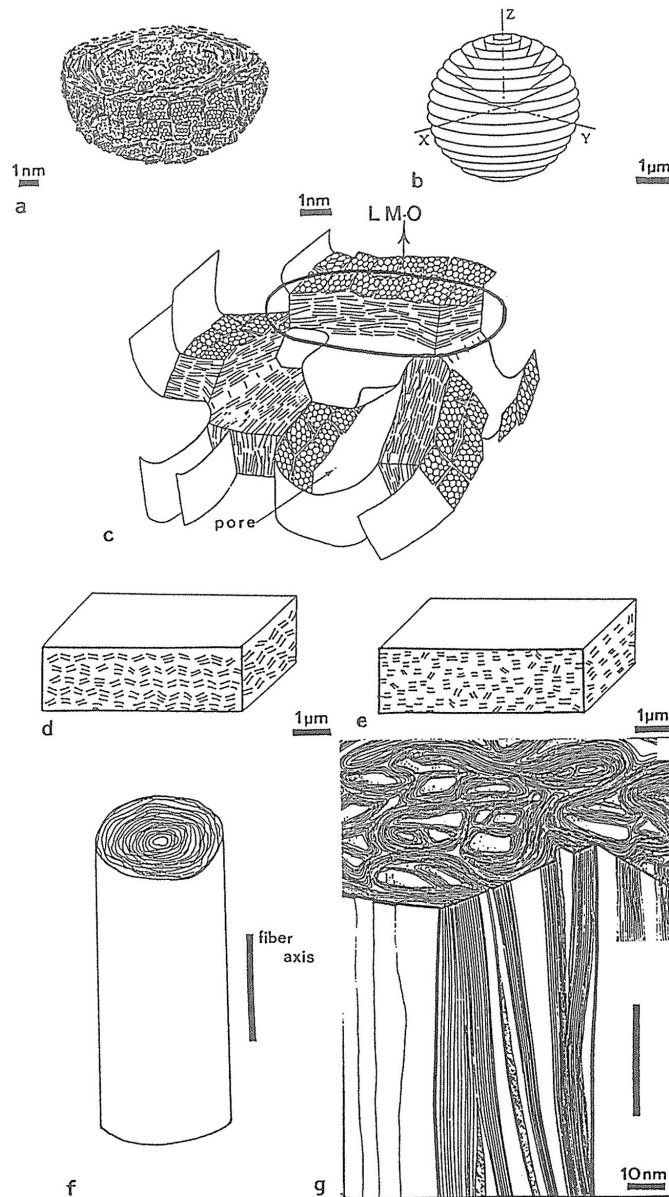


Figure 2.7 Représentation de possibles arrangements pour les cristallites de différents LMOs au stade du semi-coke ($T_{HT} = 550^{\circ}\text{C}$) : a) configuration sphérique concentrique d'un ensemble de cristallites (dont la taille est égale à celle des LMOs) autour d'un mésopore ; b) configuration sphérique radiale de LMOs (chaque couche est un LMO) ; c) représentation de l'orientation statistique des cristallites d'un LMO ; d) orientation des cristallites d'un LMO de taille infinie ; e) orientation des cristallites d'un LMO de taille importante, mais non infinie ; f) structure cylindrique possédant un rayon de courbure significatif ; g) arrangement cylindrique statistique possédant un rayon de courbure faible. **Image tirée de [59]**

buer à la stabilité thermodynamique des liaisons carbone-carbone des molécules composant ce groupe. Important de noter, sans ces interliaisons qui confèrent aux cristallites d'un LMO leur indépendance l'une par rapport à l'autre, il ne serait pas possible de construire un LMO tel que défini par Oberlin. Le soufre peut être aussi présent [60] dans le groupe des cristallites graphéniques sous forme thiophénique. Dans ce groupe, il contribue à stabiliser thermodynamiquement les cristallites de carbone par rapport au sous-groupe interreliant. Cependant, à haute température, le soufre est entropiquement instable dans les cristallites et dans le sous-groupe interreliant. Ce dernier quitte donc les cristallites (le sous-groupe interreliant) pour évoluer en phase gazeuse hors du matériau (phénomène de désulfurisation [7]). Le contenu en oxygène d'un carbone lors de la carbonisation secondaire est généralement négligeable [61, 62] (contenu élémentaire en oxygène typiquement de moins de 0.5 %) pour des températures de traitement thermique de plus de $\sim 1000^\circ\text{C}$. Sa nature chimique et sa contribution au phénomène de la croissance cristalline par la carbonisation secondaire seront par conséquent négligées dans le présent travail.

Le mécanisme principal pour la réorganisation moléculaire (croissance de l'ordre graphénique) lors de la carbonisation secondaire est la consommation des fonctions chimiques interreliant les cristallites d'un LMO. Pour cette raison, entre 600°C et 1500°C , le diamètre des cristallites varie peu. Ceci est cohérent avec les résultats de Franklin tel que discuté à la Section 2.1.1. En effet, Franklin avait déjà proposé que la croissance des cristallites ne pût procéder tant qu'un certain niveau de consommation des molécules de carbone interreliantes ne soit atteint. Tout de même, la croissance [41] des cristallites des carbones graphitables et non-graphitables, dans la gamme de température de la carbonisation secondaire, quoi que faible, est toujours suffisamment forte pour que la valeur $L_a > 1.5\text{ nm}$ se développe. Cette taille critique distingue une cristallite graphénique d'une BSU de par l'apparition de la délocation des liens pi. Une grande partie du réarrangement des cristallites par la carbonisation secondaire s'effectue par le relâchement de l'hydrogène, dont la majeure fraction [56] quitte le matériau entre 800°C et 1000°C . De plus, les travaux expérimentaux de Oberlin avancent une meilleure compréhension de la nature du sous-groupe interreliant. Il est rapporté que pour une haute température [5] de traitement, la structure locale du sous-groupe interreliant est comparable à celle d'une BSU isolée défective emprisonnée entre deux cristallites graphéniques indépendantes. La présence de ces BSUs défectives cause une importante distorsion dans la mésostructure d'un LMO. De par le relâchement des hétéroatomes, une diminution substantielle du nombre de ces BSUs intercristallines se produit, un phénomène associé à une forte réduction des distorsions dans les LMOs. Lors de cette transformation, on observe une augmentation du nombre de plans graphéniques par cristallite ce qui entraîne une croissance de la valeur du L_c . Ceci illustre un aspect critique sur la nature de la carbonisation et de

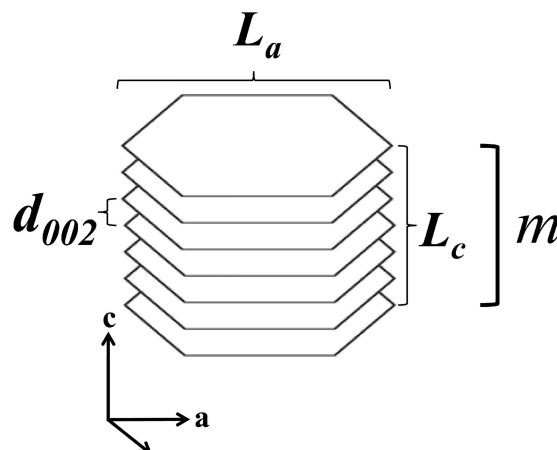


Figure 2.8 Structure idéalisée d'une des cristallites graphéniques composant un LMO. L_a est le diamètre de la cristallite. L_c est la hauteur de la cristallite. d_{002} est l'espacement moyen entre les plans de la cristallite. m est le nombre de plans par cristallite. **Image tirée de [32]**

la graphitisation des carbones : la présence du sous-groupe interreliaut cause des distorsions dans les LMOs. Le corollaire de ce principe est que l'élimination du sous-groupe interreliaut entraîne nécessairement la disparition de ces distorsions. Autour de 1500 °C, la présence du sous-groupe interreliaut a diminué de façon significative. Cependant, on observe toujours des distorsions dans les LMOs. Ceci semble indiquer que le sous-groupe interreliaut survit partiellement à cette température. Il se peut qu'une certaine quantité d'hétéroatomes (le soufre, par exemple) subsiste jusqu'à ces hautes températures. Tout de même, la majeure partie de tous les hétéroatomes (incluant le soufre) a été éliminée suivant ce traitement thermique. Ils ne peuvent donc pas être le vecteur principal de transformation structural pour les traitements thermiques au-dessus de 1500 °C. Le carbone continue à se transformer sous l'action d'un autre vecteur physique pour les très hautes températures. Cette transformation se manifeste premièrement par l'augmentation rapide du nombre de couches graphéniques par cristallite entre 1500 °C et 1900 °C. Par la suite, L_a croît fortement pour des températures de traitement thermique supérieures. À des températures de 1900 °C et plus, une croissance importante du L_a se produit. Ceci est dû à la disparition progressive du reste du sous-groupe interreliaut dans les LMOs, ce dernier étant probablement localisé entre les plans graphéniques des cristallites (c'est-à-dire dans l'espace interstitiel).

La température marquant la fin de la carbonisation secondaire est plus difficile à définir de manière définitive. Une première tentative serait de la baser sur la température où le matériau de carbone s'est débarrassé de tous ces hétéroatomes. Selon Oberlin, ce critère serait atteint

pour des températures de traitement thermique d'environ $T_{HT} \sim 2000^\circ\text{C}$ et plus. Ce critère est cependant difficile à défendre comme une propriété universelle de tous les carbones. De plus, il est difficile de statuer sur le degré de pureté d'un carbone pur (et de le mesurer avec suffisamment de précision de manière consistante). Heureusement, il existe un phénomène physique qui pourrait servir de point d'ancrage [1] pour la transition ultime du phénomène de carbonisation secondaire au phénomène de graphitisation. Ce phénomène est celui de la *polygonisation*. On définit ici la polygonisation [1, 36] comme le point de transformation où les plans graphéniques de chaque LMO d'un carbone deviennent parfaitement planaire. On signifie par parfaitement planaire que le degré de distorsion de chaque plan graphénique est nul. Suivant la logique établie jusqu'ici, un degré de distorsion nul dans les LMOs ne peut qu'être associé qu'à l'élimination de la totalité du groupement interreliant de la mésostructure (au sens que ce dernier a été intégré à la structure interne des plans graphéniques). L'aspect clé du phénomène de polygonisation est qu'il se produit à une température de traitement thermique singulière (T_{poly}). Tout de même, la valeur exacte de cette température reste difficile à statuer. Oberlin *et al.* [5, 9] propose $T_{poly} \sim 2100^\circ\text{C}$ sur la base de ses observations par microscopie électronique en transmission du développement de la structure graphitique de divers échantillons à la suite d'un traitement thermique variable. Les clichés de Oberlin ayant permis d'arriver de produire cette conclusion sont présentés aux Figures 2.9 et 2.10.

La marque physique de la polygonisation et de son effet sur le changement de structure des carbones peut être mesurée par une multitude d'approches expérimentales autre que l'observation de clichés de microscopie électronique [36]. La combinaison de plusieurs techniques expérimentales est la meilleure façon d'estimer adéquatement la valeur de la température de polygonisation. Par exemple, Oberlin *et al.* [5] rapportent que la polygonisation est associée à la valeur maximale de l'effet Hall mesuré sur des matériaux de carbone suivant un traitement thermique donné. L'effet Hall [63] est défini comme la production d'une différence de tension électrique dans un matériau conducteur dans la direction transverse d'un courant électrique sous l'action d'un champ magnétique perpendiculaire à la direction de déplacement des électrons. Ayant étudié l'effet Hall sur des carbones graphitables, Mrozowski et Chaberski [64] rapporte qu'une température de traitement thermique de $\sim 2300^\circ\text{C}$ produit un effet Hall maximal pour plusieurs types de carbones graphitables. Hishiyama *et al.* [65] rapportent un résultat similaire pour ces échantillons de Kapton graphitable traités à une température de 2300°C . Cependant, contrairement à Mrozowski, la valeur rapportée par Hishiyama n'a pas été corrigée pour la contribution de l'excitation thermique des échantillons lors de la mesure à 77 K . Si une telle correction avait été appliquée, sa valeur pour le maximum de la constante de Hall aurait été sensiblement la même que celle de Mrozowski. L'interprétation de Mrozowski pour ce phénomène est pertinente à la présente discussion. Sommairement, il écrit que

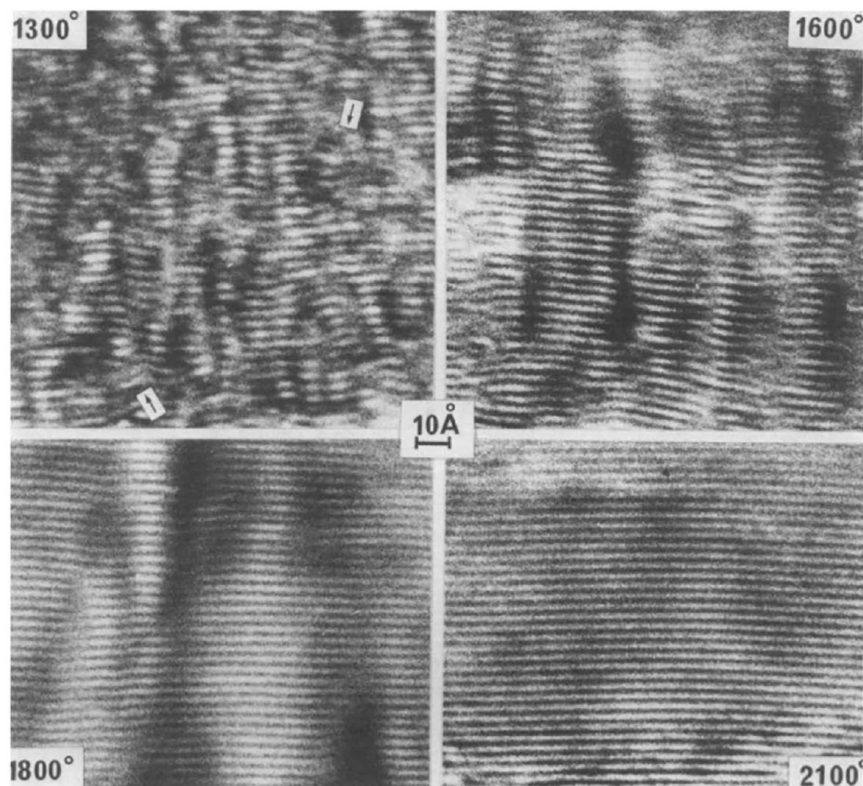


Figure 2.9 Clichés de microscopie électronique de type *002 lattice fringe* pour l'évolution de la structure turbostratique lors d'un traitement thermique. Pour le cliché à $T_{HT} = 1300^{\circ}\text{C}$, on peut observer les cristallites graphéniques (colonnes isolées) interreliées par le groupement interreliant (des BSUs défactives interreliantes sont identifiées par des flèches sur le cliché). Pour le cliché à $T_{HT} = 1600^{\circ}\text{C}$, les BSUs du sous-groupe interreliant ont été consommés en majeure partie et il ne reste donc que de larges cristallites graphéniques (le sous-groupe interreliant résiduel cause tout de même d'importantes distorsions dans la mésostructure des LMOs). Pour le cliché à $T_{HT} = 2100^{\circ}\text{C}$, on observe la diminution des distorsions (et la croissance des cristallites) de par la consommation du sous-groupe interreliant dans les LMOs. Pour le cliché à $T_{HT} = 2600^{\circ}\text{C}$, on observe la disparition des distorsions, un phénomène s'expliquant par l'élimination totale du sous-groupe interreliant dans les LMOs. **Image tirée de [9]**

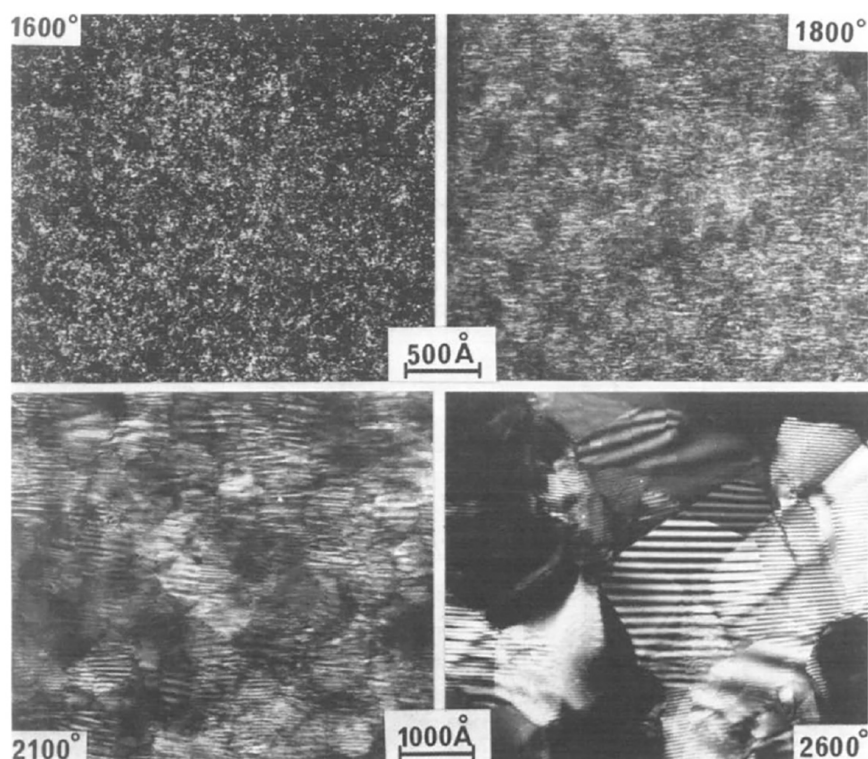


Figure 2.10 Clichés de microscopie électronique de type *11 darkfield micrograph* pour l'évolution de la structure turbostratique lors d'un traitement thermique. Pour le cliché à $T_{HT} = 1600^{\circ}\text{C}$, on peut observer la formation primitive d'un motif de Moiré rotationnel [59] typique d'un carbone turbostratique. Pour le cliché à $T_{HT} = 1800^{\circ}\text{C}$, on observe non seulement le développement des motifs de Moiré par rapport au matériau traité à 1600°C , mais aussi la croissance des cristallites (et donc l'apparition partielle de l'ordre tridimensionnel graphitique). Le cliché à $T_{HT} = 2600^{\circ}\text{C}$ démontre la croissance des cristallites par rapport au cliché à $T_{HT} = 2100^{\circ}\text{C}$, lui même illustrant le même phénomène par rapport au cliché à $T_{HT} = 1800^{\circ}\text{C}$. **Image tirée de [9]**

le traitement thermique d'un carbone graphitable entre 1700 °C et T_{poly} diminue le nombre de trappes à électrons dans le matériau. Essentiellement, la conduction électrique dans le carbone se fait soit par la combinaison d'électrons de la bande pi excités dans la bande de conduction et des trous dans la bande pi associés au départ de ces électrons (transporteurs intrinsèques), ou soit par la présence de trous dans la bande de conduction pi (transporteurs en excès). La source des transporteurs en excès est les atomes de carbone de la surface prismatique possédant un électron de valence non engagé dans une liaison chimique. Donc, entre 1700 °C et T_{poly} , le nombre de ces sites de surface diminue progressivement ce qui augmente la magnitude de l'effet Hall dans le matériau. Le comportement de l'effet Hall pour $T_{HT} > T_{poly}$ ne peut être décrit par un modèle physique simple. Cependant, Hishiyama *et al.* [65] rapportent que, contrairement au comportement entre 1700 °C et T_{poly} , l'effet Hall de ces matériaux approche la valeur du graphite parfait et autres carbones hautement graphitiques. Puisque les carbones hautement graphitiques ne possèdent peu ou pas de sites libres sur les surfaces prismatiques de leurs cristallites, il semble raisonnable de conclure que ce changement de variation de l'effet Hall à haute température s'explique par le fait que la polygonisation est associée à la consommation complète de ces sites lorsque $T_{HT} > T_{poly}$. La polygonisation consomme tous les groupements de lacunes atomiques entre les cristallites graphéniques, transformant chaque LMO en une entité unifiée plutôt qu'un ensemble orienté de cristallites indépendantes.

L'étude des propriétés électriques des carbones graphités semble aussi être une approche viable pour la mesure physique de T_{poly} . Outre l'effet Hall, Oberlin *et al.* [5] statuent qu'une autre propriété découlant du comportement électronique des carbones suivant la graphitisation peut nous informer sur la valeur de la température de polygonisation : le changement de signe de la magnéto-résistance. La magnéto-résistance est définie [66] comme la capacité d'un matériau à changer sa résistance électrique sous l'action d'un champ magnétique externe. Mrozowski et Chaberski [64] rapportent un changement de signe pour la magnéto-résistance autour de la température critique de traitement thermique de 2300 °C. Sous cette température, la magnéto-résistance d'un matériau de carbone graphitable est négative. Au-dessus de cette température, la magnéto-résistance devient positive. Une conclusion similaire a été obtenue par Bayot *et al.* [67]. Mrozowski porte attention au fait que la valeur de T_{HT} du maximum de l'effet Hall coïncide avec la température de traitement thermique pour le changement de signe de la magnéto-résistance. Il interprète ce résultat comme une confirmation supplémentaire de son scénario de la consommation totale des transporteurs en excès (électron de valence non engagé de la surface prismatique) des carbones graphitables pour l'atteinte de cette température de traitement thermique. Bayot, lui, conclut que la température de traitement thermique de 2300 °C est la marque d'une transition critique d'une structure gra-

phénique essentiellement dominée par l'ordre turbostratique vers une structure graphitique tridimensionnelle.

Toujours sur le sujet des propriétés électriques associées au phénomène de polygonisation permettant l'évaluation physique de la valeur de T_{poly} , Oberlin *et al.* [5] parle du lien entre la polygonisation et le plateau de la susceptibilité magnétique. Plus précisément, elle fait référence au développement du diamagnétisme d'un matériau de carbone lorsque ce dernier est graphité à haute température. Le diamagnétisme [68] est une propriété fondamentale de tous les matériaux. Essentiellement, cette dernière décrit la capacité d'un matériau, en accord avec la loi de Lenz, de générer courant électrique dans un matériau qui résulterait en le développement d'un champ magnétique opposé à l'augmentation relative d'un champ magnétique externe. Par exemple, si on augmente le champ magnétique ambiant auquel un matériau donné est exposé, la loi de Faraday stipule qu'un flux d'électron sera généré dans le matériau. La loi de Lenz, elle, dit que la direction de ce courant électrique sera de sorte que le champ magnétique généré par ce dernier sera opposé à la direction de l'augmentation du champ magnétique externe. Une des propriétés intéressantes de la susceptibilité diamagnétique d'un matériau est qu'elle n'est pas significativement affectée par la température de mesure (contrairement à la mesure de l'effet Hall [64]). Un des auteurs ayant étudié l'effet de la graphitisation sur le diamagnétisme des carbones est Fischbach. Dans l'une de ces études [69], il rapporte l'évolution du diamagnétisme de divers carbones (ces derniers étant produits par voie pyrolytique) en fonction de T_{HT} . Ces carbones sont obtenus par le dépôt à haute température, sur substrat de graphite, d'un hydrocarbure gazeux hautement dilué. Fischbach rapporte pour ces échantillons que la susceptibilité magnétique est relativement constante (à l'intérieur de l'erreur expérimentale) pour des traitements thermiques de moins de $\sim 2300^\circ\text{C}$. Cependant, au-dessus de cette température, la susceptibilité commence à diminuer pour éventuellement atteindre à très haute température de traitement thermique une valeur s'approchant du graphite. Fischbach explique que la susceptibilité des carbones turbostratiques a tendance à augmenter avec la croissance du L_a des cristallites constitutives. Cet effet atteint un plateau pour une valeur de L_a critique de $10 - 15$ nm. Il semble pertinent de noter que ce seuil de L_a pour la valeur plateau du diamagnétisme coïncide avec le seuil de L_a pour le développement significatif de l'ordre graphitique tridimensionnel proposé par Franklin (Section 2.1.1). Bien que Fischbach ne donne pas une explication détaillée pour la diminution de la susceptibilité au-dessus de $\sim 2300^\circ\text{C}$, il indique que le changement de comportement diamagnétique semble être la conséquence de l'élimination d'un défaut structural spécifique de la structure des carbones turbostratiques. Il semble raisonnable de proposer que ces défauts pourraient être les sites libres des surfaces prismatiques des cristallites graphéniques, tel que suggéré par Mrozowski pour expliquer le maximum de l'effet Hall et le

changement de signe de la magnéto-résistance lorsque $T_{HT} = 2300\text{ °C}$. Somme toute, les mesures du diamagnétisme des carbones graphitables de Fischbach proposent aussi de conclure que la polygonisation se produit vers une température de 2300 °C . Important de noter, Fischbach rapporte un résultat similaire [70] pour un échantillon de carbone non-graphitable (un carbone vitreux obtenu à partir de la carbonisation de résines de polymères). Sommairement, il conclut que la susceptibilité diamagnétique est constante dans son matériau si $T_{HT} \leq 2200\text{ °C}$. Cependant, une déviation significative de cette valeur plateau est mesurée si le matériau est traité à 2400 °C . Donc, lorsque ce carbone non-graphitable est chauffé à une certaine température critique localisée entre 2200 et 2400 °C , la susceptibilité de ce carbone commence à augmenter pour éventuellement approcher le plus possible la valeur du graphite. Ces résultats de Fischbach semblent indiquer que le phénomène de polygonisation est commun aux carbones graphitables et aux carbones non-graphitables, une conclusion de grande valeur pour la présente thèse.

La polygonisation est associée à d'autres transformations physiques détaillées dans la littérature [5]. La liste exhaustive de ces dernières ne sera pas faite ici. Cependant, un signe final pertinent de la polygonisation sera discuté de par sa grande importance dans le cadre de la présente thèse. Cette manifestation de la polygonisation concerne l'effet de la variable T_{HT} sur le comportement de la fonction $d_{002}(T_{HT})$ (Figure 2.11). Cet effet est de significatif, car la variable d_{002} est selon plusieurs auteurs, dont Fischbach, la variable la plus pertinente pour l'étude physique du développement de la mésostructure des carbones par graphitisation. Avant de continuer la présente discussion, la Figure 2.11 présente un exemple typique de la fonction $d_{002}(T_{HT})$ d'un carbone graphitable.

L'examen de la Figure 2.11 révèle un aspect important de la manifestation mathématique la polygonisation sur la fonction $d_{002}(T_{HT})$: l'inflexion de la fonction autour de la valeur $T_{HT} \sim 2200\text{ °C}$. En effet, cette inflexion n'est pas le fruit du hasard et est une composante critique de la graphitisation. En fait, Oberlin *et al.* [39] stipule clairement que le point d'inflexion de la fonction sigmoïdale (fonction en forme de S) $d_{002}(T_{HT})$ dans la zone $T_{HT} \geq 2000\text{ °C}$ est une conséquence directe du phénomène de polygonisation. Bien sûr, considérant la précision maximale de la mesure du d_{002} de 0.0002 nm , l'identification physique de T_{poly} par le développement d'un simple polynôme empirique peut s'avérer imprécise. En effet, Fair et Collins [10], qui furent parmi les premiers à identifier le caractère universel du point d'inflexion dans la fonction $d_{002}(T_{HT})$ de carbones graphitables, déduisent par leur analyse empirique que $T_{poly} \sim 2350\text{ °C}$. Ultimement, déterminer la valeur de la température d'inflexion par une approche empirique semble indiquer que T_{poly} est une valeur localisé entre $T_{HT} \sim 2200$ et $T_{HT} \sim 2350\text{ °C}$ et que ce point d'inflexion est une conséquence du phénomène de polygonisation.

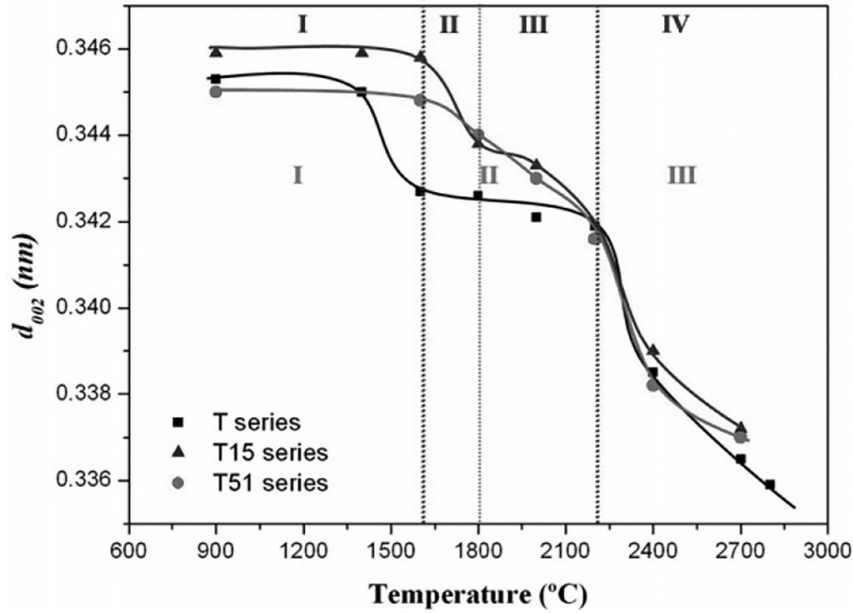


Figure 2.11 Comportement typique de la fonction $d_{002}(T_{HT})$ d'un carbone graphitable. Dans le cas présent, le matériau de carbone rudimentaire à l'étude est issu du traitement thermique de divers échantillons de poly(*p*-phénylène benzobisoxazole). **Image tirée de [71]**

Ultimement, il semble raisonnable de définir, comme l'ont fait Oberlin et Bonnamy [36], que la fin de la carbonisation secondaire (et donc le phénomène de carbonisation général) se termine à $T_{HT} = T_{poly}$. L'évidence expérimentale du phénomène de polygonisation est indéniable. De plus, la polygonisation semble indépendante de l'atteinte de l'état de quasi-pureté du matériau de carbone à l'étude. Cependant, quelle valeur choisir pour T_{poly} ? Cet aspect est discutable de par la possibilité d'évaluer la valeur de cette température par une variété de méthodes expérimentales. Pour le moment, la seule conclusion pertinente pouvant découler de la revue de la littérature sur les travaux combinés de Oberlin, de Fair, de Mrozowski, de Fischbach, de Hishiyama, de Bayot est que la valeur de T_{poly} est localisée entre 2100 °C et 2400 °C, avec une forte probabilité que $T_{poly} \sim 2300$ °C. Somme toute, si $T_{HT} > T_{poly}$, la graphitisation peut procéder. Rappel important, la graphitisation est définie dans la présente thèse comme le développement (significatif) de la structure graphitique (empilement tridimensionnel à longue distance des plans graphéniques) d'un carbone à partir d'une structure fondamentalement turbostratique (absence d'un empilement tridimensionnel à longue distance des plans graphéniques). La graphitisation procède par l'élimination progressive des défauts d'empilement intraplanaires des LMOs qui ont survécu au phénomène de polygonisation. Le processus de carbonisation/graphitisation, selon le modèle de Oberlin, est visuellement

représenté à la Figure 2.12 (dans cette Figure, Oberlin considère $T_{poly} \sim 2100^\circ\text{C}$). Inagaki propose une représentation similaire de la graphitisation (Figure 2.13) où $T_{poly} \sim 2300^\circ\text{C}$.

Bien qu'il existe plusieurs approches possibles pour modéliser le mécanisme de graphitisation [12, 47, 73], il n'existe aucun modèle unanime pour ce processus. L'une des difficultés de tous les modèles de graphitisation est que, pour être jugés valides, ils doivent pouvoir tenir compte d'une caractéristique importante du processus : le continuum de graphitabilité. En effet, comme discuté à la Section 2.1.1, la graphitabilité (définie ici comme le potentiel d'un carbone de développer une structure graphitique suivant un traitement thermique) est distribuée de façon continue sur un spectre allant d'abord des carbones non-graphitables, ensuite aux carbones semi-graphitables, puis aux carbones graphitables et finalement, au carbone parfaitement graphitable (développement de la structure graphitique parfaite caractérisée par $d_{002} = 0.3354\text{ nm}$). Donc, pour qu'un modèle du mécanisme de graphitisation soit considéré adéquat, ce dernier doit pouvoir expliquer pourquoi certains carbones peuvent ou ne peuvent graphiter. Il n'est pas possible de simplement séparer la graphitisation en deux processus distincts, chacun possédant leur propre modèle. Il n'est pas viable de proposer une approche de modélisation adéquate que pour les carbones graphitables, et une autre que pour les carbones non-graphitables. Par exemple, le modèle de Franklin est principalement adapté au processus de graphitisation des carbones graphitables, mais ne décrit pas, selon Harris [47], le mécanisme fondamental de la non-graphitisation. À titre de contraste, les modèles de Harris [47] et de de Tomas *et al.* [73] développent un modèle théorique focalisé sur la non-graphitabilité des carbones non-graphitables. Cependant, ces modèles n'arrivent pas à expliquer simplement comment leur théorie de non-graphitabilité peut décrire le mécanisme fondamental de la graphitisation. Puisque la présente thèse vise à produire un modèle cohérent pour la graphitisation, il sera primordial que l'approche thermodynamique développée ici pour la modélisation du processus de graphitisation implémente quantitativement le continuum de graphitabilité dans sa structure.

Concernant ce continuum, Oberlin *et al.* [9, 36, 74, 75] a démontré l'une des propriétés fondamentales de ce dernier sur la base de leur modèle de LMOs (Figure 2.7). En effet, leurs travaux ont permis d'identifier que la graphitabilité d'un carbone est proportionnelle au diamètre moyen des LMOs suivant la solidification réactive de la mésophase par dégagement d'hydrocarbures volatiles à $T_{HT} = T_{semicoke} \sim 550^\circ\text{C}$ (stade du semi-coke). La taille d'un LMO peut être représentée par le diamètre de la zone circulaire présentée à la Figure 2.7c. considérant que la taille des LMOs [1] d'un carbone ayant atteint le stade du semi-coke ne change relativement pas durant la carbonisation secondaire et la graphitisation (c'est la structure interne du LMO qui se transforme), Oberlin propose une relation de proportionnalité pour la graphitabilité. Premièrement, quelques détails sont présentés. Les carbones

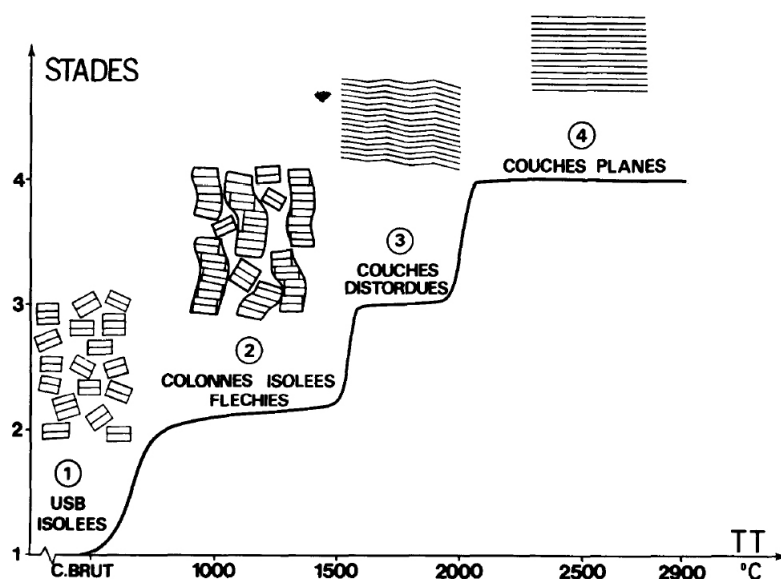


Figure 2.12 Les grandes étapes du processus de carbonisation secondaire et de graphitisation selon le modèle de Oberlin (où $T_{poly} \sim 2100^\circ\text{C}$) : 1) Stade de carbonisation secondaire où les BSUs (fr. *USB*) vont croître pour former des cristallites turbostratiques ($L_a > 1.5\text{ nm}$) ; 2) Stade de carbonisation secondaire où les cristallites vont croître par la consommation du sous-groupe interreliaut par le relâchement d'hétéroatomes) ; 3) Stade où les distorsions des plans graphéniques vont progressivement disparaître ; 4) Stade de graphitisation. **Image tirée de [9]**

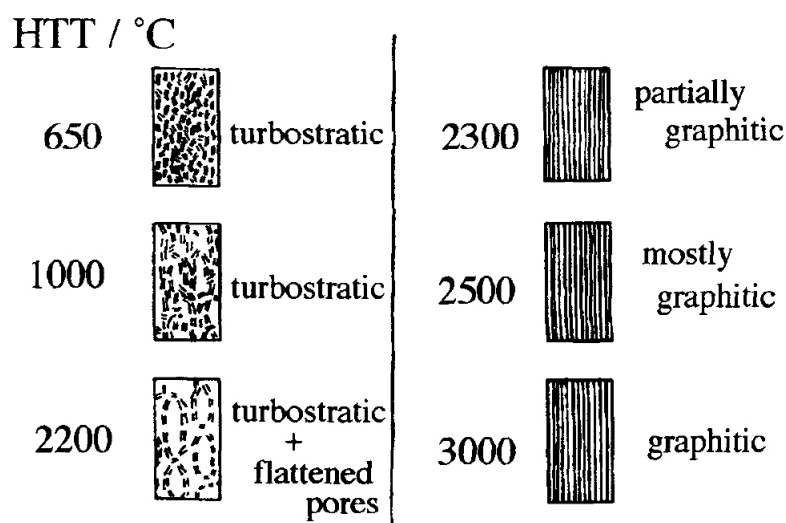


Figure 2.13 Schématisation du processus de carbonisation/graphitisation d'un carbone graphitable selon Inagaki (où $T_{poly} \sim 2300^\circ\text{C}$). **Image tirée de [72]**

étudiés sont traités par voie thermique à $T_{semicoke}$. Ensuite, il faut mesurer trois compositions chimiques de ces matériaux carbonisés : le contenu en soufre, le contenu en oxygène et le contenu en hydrogène. Par la suite, pour mesurer la taille du LMO, les carbones sont cuits à 1000 °C et observés au microscope électronique à transmission (clichés de type *002 darkfield*) afin de mesurer visuellement le diamètre moyen des LMOs (volumes où les cristallites sont relativement orientées). Le traitement à 1000 °C est nécessaire pour éliminer suffisamment le sous-groupe interreliaison dans le matériau pour pouvoir observer les LMOs. Ensuite, les carbones sont traités à une température de 1700 °C. Le contenu en soufre des carbones traités à 1700 °C est mesuré. Finalement, les carbones sont graphités à 2800 °C et leur d_{002} est mesuré.

La première des deux conclusions d'importance de l'expérience de Oberlin et Bonnamy est que la valeur de la variable $d_{002}(T_{HT} \sim 3000 \text{ °C})$ tend à approcher la limite d'un carbone graphitique parfait ($d_{002} = 0.3354 \text{ nm}$) lorsque la taille moyenne des LMOs tend vers l'infini, et que cette même variable dévie fortement de la valeur graphitique parfaite si la taille des LMOs est faible. Par exemple, un semi-coke issu de la carbonisation d'un saccharose [36] développe une taille de LMO de 5 nm et $d_{002}(T_{HT} = 2800 \text{ °C}) = 0.3435 \text{ nm}$. En contrepartie, un semi-coke issu de la carbonisation d'un schiste de kérosène [36] développe une taille de LMO de plus de 200 nm et $d_{002}(T_{HT} = 2800 \text{ °C}) = 0.338 \text{ nm}$. La deuxième conclusion concerne la relation entre la composition chimique des semi-cokes et la taille de leur LMOs (et donc implicitement, par la première conclusion, leur graphitabilité). Tout d'abord, le modèle de Oberlin [9] assigne un rôle particulier à chacun des hétéroatomes majeurs d'un semi-coke (hydrogène, oxygène, soufre) ayant atteint le stade du semi-coke :

- Hydrogène : favorise la mobilité des BSUs lors de la solidification réactive de la mésophase par la formation d'un milieu suspensif composé de molécules hydrogénées légères issues de la décomposition des groupements carbone-hydrogène aliphatiques initiaux. Cette haute mobilité permet la formation de LMOs de plus grande taille. L'hydrogène augmente donc la graphitabilité d'un matériau de carbone selon la première conclusion du modèle de Oberlin.
- Oxygène : favorise la formation du sous-groupe interreliaison pouvant interrelier les BSUs lors de la solidification réactive de la mésophase. Ce phénomène de création d'interliaisons à haute teneur en oxygène tend à encourager la formation de LMOs de petite taille. L'oxygène nuit donc à la graphitabilité des carbones selon la première conclusion du modèle de Oberlin.
- Soufre : cet hétéroatome possède un double rôle. Une certaine partie tend à favoriser la formation du sous-groupe interreliaison (soufre réticulant). Donc, comme l'oxygène, ce type de soufre nuit à la formation de larges LMOs (ce qui cause une diminution de la graphitabilité). Une autre partie du soufre existe sous la forme aromatique dans le

groupe des cristallites graphéniques (probablement sous la forme thiophénique [60]). Ce soufre aromatique affecte la fonction $d_{002}(T_{HT})$ lors de l'évolution de ce dernier dans la phase gazeuse durant un traitement thermique entre $1300^\circ\text{C} < T_{HT} < 1700^\circ\text{C}$. Le soufre aromatique n'affecte pas la taille des LMOs développés au stade du semi-coke. Ce dernier modifie cependant le cheminement énergétique du processus de carbonisation secondaire.

Il est maintenant possible de modéliser l'effet de ces hétéroatomes (soufre réticulant, oxygène et hydrogène) sur la graphitabilité d'un carbone par le facteur phénoménologique F_{LMO} proposé par Oberlin (Équation 2.1) :

$$F_{LMO} = \left(\frac{\%O_{at.} + \%S_{R,at.}}{\%H_{at.}} \right)_{T_{LMOs}} \quad (2.1)$$

Dans l'Équation 2.1, $\%O_{at.}$ est le contenu en oxygène (base molaire) mesuré suivant le traitement thermique à T_{LMOs} d'un matériau de carbone. $\%S_{R,at.}$ et $\%H_{at.}$ sont respectivement le contenu en soufre réticulant et en hydrogène d'un carbone suivant un traitement thermique à T_{LMOs} . Donc, le numérateur du facteur F_{LMO} regroupe les hétéroatomes contribuant à la formation de LMOs de faible diamètre. En contrepartie, le dénominateur tient compte de la contribution des hétéroatomes contribuant à la formation de larges LMOs. Bien qu'il soit relativement simple d'obtenir expérimentalement $\%H_{at.}$ et $\%O_{at.}$, il n'est pas possible de explicitement mesurer $\%S_{R,at.}$. Oberlin propose [9] d'utiliser l'Équation 2.2 afin d'estimer le contenu en soufre réticulant d'un carbone suivant un traitement thermique à T_{LMOs} :

$$(\%S_{R,at.})_{T_{LMOs}} = (\%S_{at.})_{T_{HT}=1700^\circ\text{C}} \cdot \frac{N_{tot}(T_{HT} = 1700^\circ\text{C})}{N_{tot}(T_{LMOs})} \quad (2.2)$$

Dans l'Équation 2.2, $(\%S_{at.})_{T_{HT}=1700^\circ\text{C}}$ est le contenu en soufre d'un carbone suivant un traitement thermique à 1700°C , $N_{tot}(T_{HT} = 1700^\circ\text{C})$ est le nombre total de moles atomiques (somme des moles de carbone, hydrogène, soufre et d'oxygène) d'un échantillon carbonisé à 1700°C et $N_{tot}(T_{LMOs})$ est le nombre total de moles (carbone, hydrogène, soufre, oxygène) d'un échantillon carbonisé à T_{LMOs} . Oberlin estime la quantité de soufre réticulant selon l'hypothèse que les autres configurations moléculaires du soufre (comme par exemple la configuration thiophénique) sont quasi-totalement éliminées [76] suivant un traitement thermique à $T_{HT} < 1700^\circ\text{C}$. Selon ce scénario, seul le soufre réticulant subsiste de manière mesurable si $T_{HT} = 1700^\circ\text{C}$. Cependant, il est important de noter que des calculs récents de DFT (angl. *Density Functional Theory*) par Adjizian *et al.* [77] ont démontré que le soufre est instable lorsque ce dernier interrelit deux cristallites graphéniques indépendantes. Ces calculs

pourrait suggérer que les cristallites d'un LMO ne sont pas interreliés par du soufre réticulant. Cependant, puisqu'il est indéniable que le soufre influence la graphitabilité d'un carbone comme l'ont démontré Kipling *et al.* [78] dans son étude de l'impact du contenu en soufre d'échantillons de polychlorure de vinyle sur la graphitabilité de ces derniers. L'explication de cet effet par la formation de soufre réticulant entre les cristallites d'un LMO ne semblent pas être théoriquement juste selon Adjizian. Le soufre réticulant devrait logiquement intervenir dans la structure d'un autre groupe des carbones graphéniques. Pour le moment, il est raisonnable de simplement considérer que la contribution au facteur F_{LMO} du terme $S_{R,at.}$ devrait être négligeable [9] sauf exception des carbones à très haut contenu en soufre. Kipling *et al.* rapportent [78] que le soufre réticulant semble avoir un impact non-négligeable sur la graphitabilité de ces échantillons lorsque $(\%S_{at.})_{T_{HT}=700^{\circ}\text{C}} \geq 9\%$ (poids). La limite de Kipling fera office de critère pour négliger ou non la contribution du soufre réticulant.

Sur la base du facteur F_{LMO} , Oberlin démontre que ce dernier est corrélé à la graphitabilité (mesuré par $d_{002}(T_{HT} \sim 3000^{\circ}\text{C})$), au travers d'une proportionnalité avec la taille des LMO. Concrètement [39], plus le facteur F_{LMO} est grand, moins important est le diamètre des LMOs d'un semi-coke (Figure 2.14). Sur la base de la première conclusion de Oberlin (la graphitabilité d'un carbone diminue lorsque la taille de ces LMOs diminue), plus le F_{LMO} est grand [59], plus le $d_{002}(T_{HT} \sim 3000^{\circ}\text{C})$ déviara de manière significative de la valeur idéale de 0.3354 nm (Figure 2.15). Considérant l'importance des deux conclusions de Oberlin pour la graphitabilité, la modélisation du continuum de graphitabilité par l'approche thermodynamique de la présente thèse devra tenir compte de ces dernières dans sa construction.

2.1.3 Modèle de Harris

Le modèle de Harris [47, 79], une approche plus récente relativement à celles de Oberlin (Section 2.1.2) et de Franklin 2.1.1, est le dernier des modèles de graphitation pertinents pour la lecture de la présente thèse. L'un des principaux apports du modèle de Harris est la proposition de conceptualiser la non-graphitabilité des carbones graphéniques par l'incorporation de courbures dans les plans graphéniques de la mésostructure de ces derniers. Harris tire son inspiration de la découverte des fullerènes, proposant que les carbones non-graphitables possèdent certaines caractéristiques structurelles de ces carbones plus exotiques. Harris avance que son modèle peut être appliqué à l'explication du caractère non-graphitable de certains carbones microporeux, du carbone vitreux, de certains types de fibre de carbone et des noirs de carbone. Comme première intuition de la validité de son modèle, Harris [11] présente un cliché de microscopie électronique en transmission où l'on peut observer des structures graphéniques à haut niveau de courbure d'un échantillon de PVDC traité à $T_{HT} = 2800^{\circ}\text{C}$

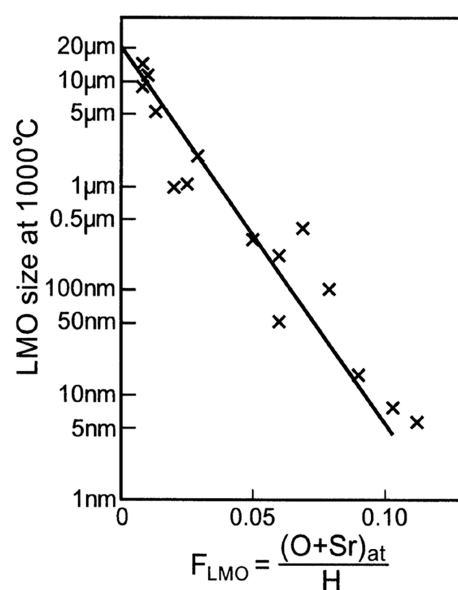


Figure 2.14 Corrélation entre la taille des LMOs de divers carbones suivant la carbonisation primaire ($T_{HT} \geq T_{semicoke}$) et leur facteur F_{LMO} respectif (Équation 2.1). **Image tirée de [39]**

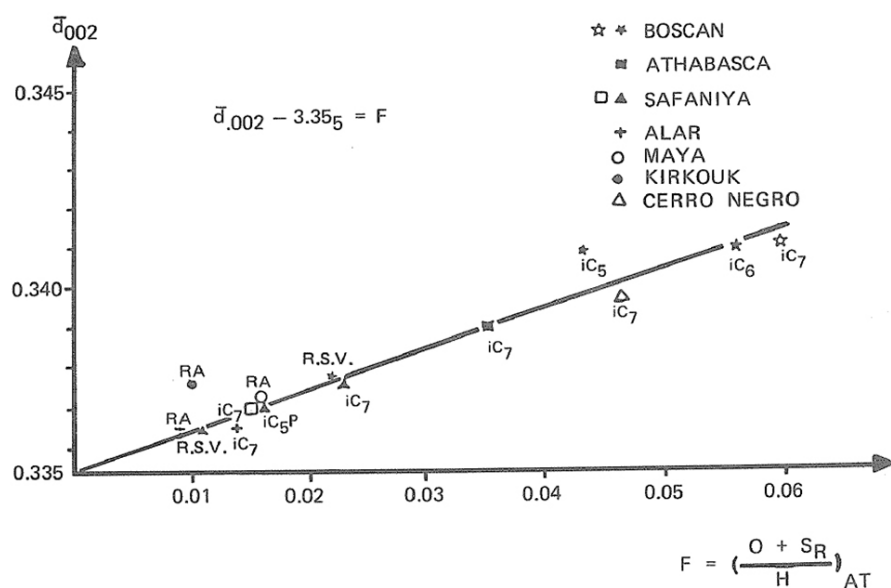


Figure 2.15 Corrélation entre la variable $d_{002}(T_{HT} = 2900^\circ\text{C})$ de divers carbones et leur facteur F_{LMO} respectif (Équation 2.1). **Image tirée de [59]**

(2.16).

De la Figure 2.16, certaines caractéristiques des structures courbées de Harris peuvent être déduites par intuition. Par exemple, on peut voir que ces dernières sont composées de multiples facettes planaires jointes l’une à l’autre par des régions de haute courbure (une région de joint de grain). Par exemple, à la Figure 2.4a, on peut voir une particule de forme hexagonale où les 6 facettes de l’hexagone forment une structure fermée pseudosphérique. Cette caractéristique nous informe sur le fait que la structure des carbones non-graphitables n’est pas un fullerène en soi. À la figure 2.16b, on observe une autre possible configuration de facettes produisant le chevauchement de deux particules pseudosphériques. S’inspirant tout de même de la nanostructure fondamentale des fullerènes, Harris propose un modèle contenant de multiples plans graphéniques courbés. L’origine des courbures est la présence d’un certain nombre d’arrangements heptagonaux et pentagonaux d’atomes de carbone dans la structure locale des plans. Typiquement, dans le cas d’un plan graphénique avec un degré de courbure nul (plan parfait), tel que c’est le cas dans le modèle de Franklin (Section 2.3), les atomes de carbones sont distribués dans une configuration atomique parfaitement hexagonale (Figure 2.17). Chaque atome de carbone possède trois liaisons atomiques de longueur égale, les trois liens étant localisés dans la même direction planaire. Cette configuration hexagonale est uniforme. Cependant, si cette configuration hexagonale planaire viendrait à être remplacé par une configuration locale pentagonale ou un heptagonale (l’hexagone de la Figure 2.17 serait modifié en un pentagone ou un heptagone), la structure graphénique initialement planaire développerait une distorsion locale [80]. Plus la substitution heptagonale ou pentagonale est forte, plus la distorsion est importante et généralisée. Éventuellement, la concentration de ces défauts heptagonaux et hexagonaux peut devenir assez grande pour générer l’extrême courbure que l’on observe au joint de grain entre deux facettes d’un des pseudo-fullerènes de la Figure 2.16.

Sommairement, la proposition principale de Harris est que la non-graphitabilité des carbones s’explique par la présence dans la mésostructure d’un carbone non-graphitable d’importantes concentrations de défauts pentagonaux et heptagonaux. La manifestation physique de ces défauts est la présence de régions de joints de grain où le degré de courbure est critiquelement élevé. Harris conclut que son modèle pourrait contextualiser le comportement de diverses propriétés des carbones non-graphitables tels que leur densité, leur dureté et leur structure microporeuse. Si le diamètre des facettes est relativement faible, Harris visualise la structure des carbones non-graphitables comme montrés à la Figure 2.18. La visualisation de la Figure 2.18 serait bien adaptée à la description des carbones vitreux, un type de carbone particulièrement non-graphitable. Suivant la logique de Harris, la non-graphitabilité d’un carbone est proportionnelle à la quantité de défauts heptagonaux et pentagonaux dans sa nanostruc-

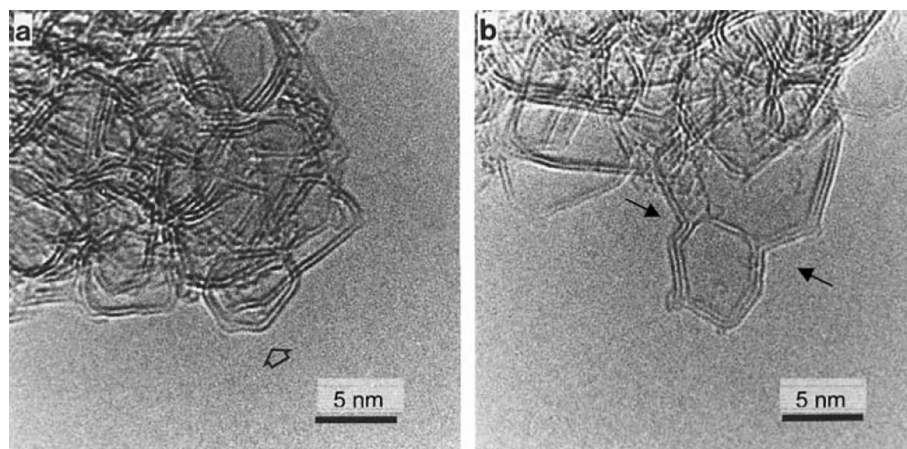


Figure 2.16 Cliché de microscopie électronique montrant la nanostructure d'un échantillon de PVDC (un type de carbone non-graphitable) suivant un traitement thermique à 2600 °C : a) cliché d'une première région du matériau ; b) cliché d'une seconde région du matériau. **Image tirée de [47]**

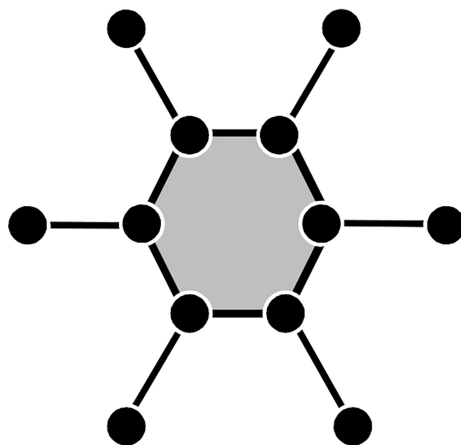


Figure 2.17 Configuration locale hexagonale d'atomes de carbones (ces derniers sont représentés par les cercles noirs) d'un plan graphénique parfaitement planaire. **Image tirée de [32]**

ture car ces derniers augmentent le degré de courbure. Plus le degré de courbure augmente, moindre sera la graphitabilité. Cela signifie que plus le diamètre des facettes augmente, plus la structure sera plane (en moyenne) et plus le carbone s'éloignera de la non-graphitabilité sur le spectre de la graphitabilité. Harris propose de visualiser ce carbone semi-graphitable tel que représenté à la Figure 2.19.

L'idée d'expliquer la non-graphitabilité de certains carbones par l'introduction de courbures dans la structure de cristallites graphéniques parfaites de cristallites graphéniques (les courbures découlant de la substitution locale par des pentagones et des heptagones) est partagée par d'autres carbonistes. Par exemple, Monthioux [1] discute d'une approche similaire et compatible inspiré du modèle des LMOs de Oberlin. Il est pertinent ici de mettre l'accent sur le caractère innovateur de cette proposition de combiner les visions distinctes de Oberlin et de Harris pour la graphitabilité. À titre de rappel, Oberlin 2.1.2 a découvert que c'est la taille moyenne des LMOs qui gouverne la graphitabilité d'un carbone graphitable, tel que stipulé par le principe suivant :

- Considérant un carbone graphitable, sa graphitabilité est définie par la taille relative de ces LMOs constituants. Un carbone parfaitement graphitable possède une taille infinie pour ces LMOs. Un carbone semi-graphitable possède des LMOs de taille moyenne. Un carbone non-graphitable possède les plus petits LMOs.

Harris propose un autre principe de graphitabilité destiné aux carbones non-graphitables :

- Considérant un carbone non-graphitable, sa graphitabilité est définie par le niveau relatif de courbure de sa mésostructure. Un carbone non-graphitable est caractérisé par la présence importante de courbure. Cette courbure est la conséquence d'une substitution pentagonale et heptagonale significative dans la structure interne des plans graphéniques d'un carbone non-graphitable. Un carbone semi-graphitable possède un niveau moyen de courbure statistique. Un carbone graphitable possède un niveau négligeable de courbure statistique.

De son côté, Harris propose d'expliquer la graphitabilité sur base du facteur pouvant rendre un carbone non-graphitable plus graphitable. Oberlin se penche plutôt sur l'inverse de cette vision, c'est-à-dire ce qui rend un carbone graphitable moins graphitable. Cependant, tel que démontré par l'expérience de Monthioux *et al.* [6], la graphitabilité est un continuum et donc une seule explication devrait pouvoir lier les deux extrêmes de graphitabilité (ainsi que tous les états intermédiaires semi-graphitables). Monthioux [1] développe une tentative de conciliation en utilisant le modèle de Oberlin comme point de départ et en y incorporant l'impact de la présence de courbures. Monthioux propose d'abord l'idée que les facettes planaires des mésostructures de carbone non-graphitable traité à haute température (comme

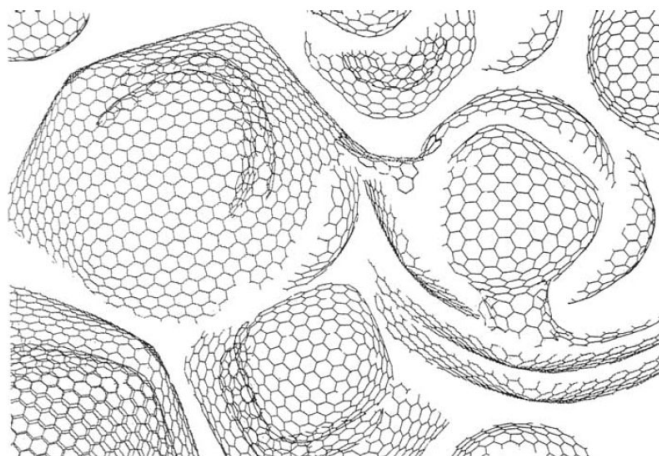


Figure 2.18 Représentation de la structure courbée d'un carbone vitreux (carbone fortement non-graphitable) selon Harris. **Image tirée de [47]**

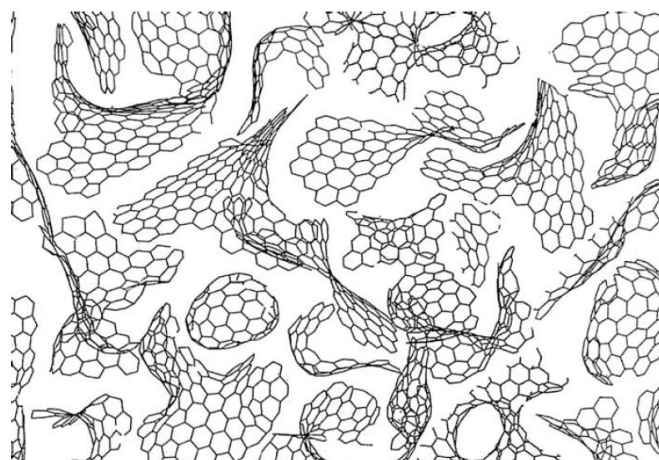


Figure 2.19 Représentation de la structure courbée d'un carbone non-graphitable selon Harris. **Image tirée de [47]**

le PVDC de la Figure 2.16) sont formées à partir de la densification des LMOs de ces mêmes carbones non-graphitables. En considérant $T_{poly} \sim 2100$ °C (la valeur proposée de T_{poly} selon Oberlin [9]), Monthioux présente les principes de son modèle de graphitabilité à la Figure 2.20.

Dans sa vision de la graphitisation et de la graphitabilité, Monthioux propose de séparer la population d'atomes de carbone en deux groupes : les LMOs et les régions de joint de grain. Si $T_{HT} < T_{poly}$, des distorsions sont présentes dans les deux groupes. Si $T_{HT} > T_{poly}$, des distorsions sont présentes seulement dans les joints de grain. Les distorsions sont moins sévères dans les LMOs comparativement aux distorsions des régions de joint de grain. Lorsque le matériau est graphité à T_{poly} , la totalité des distorsions est éliminée des LMOs. Ceci est le phénomène de polygonisation. Les régions de joint de grain, de par leur haut degré de courbure, ne voient pas leur structure modifiée par le traitement thermique. Une explication thermodynamique est proposée. Si la polygonisation ne se produit pas dans les régions de joint de grain, c'est, car l'énergie d'activation pour le processus d'aplanissement dans ce groupe est critiquelement élevée. Dans les LMOs, l'énergie d'activation est suffisamment basse pour permettre la polygonisation des LMOs vers une structure planaire tel que montrée à la Figure 2.20. Monthioux propose que les régions de joint de grain soient caractérisées par un nombre important de substitutions pentagonales et heptagonales (expliquant ainsi le haut niveau de courbure). L'énergie d'activation pour l'élimination de ces défauts à haut niveau de distorsion est trop élevée pour permettre l'aplanissement par traitement thermique. Ce raisonnement implique que les défauts possédant un niveau de distorsion relativement bas (comme c'est le cas dans les LMOs) ont une énergie d'activation basse pour permettre leur processus de guérison. Somme toute, le groupe des LMOs est graphitable au sens que la guérison des défauts de basse énergie entraîne le développement progressif de l'ordre graphique. Concernant le groupe des joints de grain, ce dernier est non-graphitable. À ce point, il est pertinent de rappeler le principe de graphitabilité de Oberlin : la graphitabilité est proportionnelle au diamètre moyen des LMOs. Donc, plus le diamètre d'un LMO (représenté par une facette de la Figure 2.20) est grand, plus le d_{002} suivant la graphitisation approchera la valeur idéale de 0.3354 nm. Monthioux conceptualise différents scénarios pour illustrer la variation de graphitabilité chez des carbones graphitables et non-graphitables (Figure 2.21).

Monthioux présente un premier scénario de graphitabilité pour des carbones graphéniques typiquement obtenus suivant un processus de carbonisation primaire (Figure 2.21a). Ces carbones ont formé leur LMOs au travers d'un processus de solidification réactive de la mésophase (stade du semi-coke). Ce type de carbone est celui que Oberlin a principalement étudié pour l'élaboration de ses principes de graphitabilité (Figures 2.14 et 2.15). Comme illustré à la Figure 2.12, durant la carbonisation primaire, ce type de carbone développe

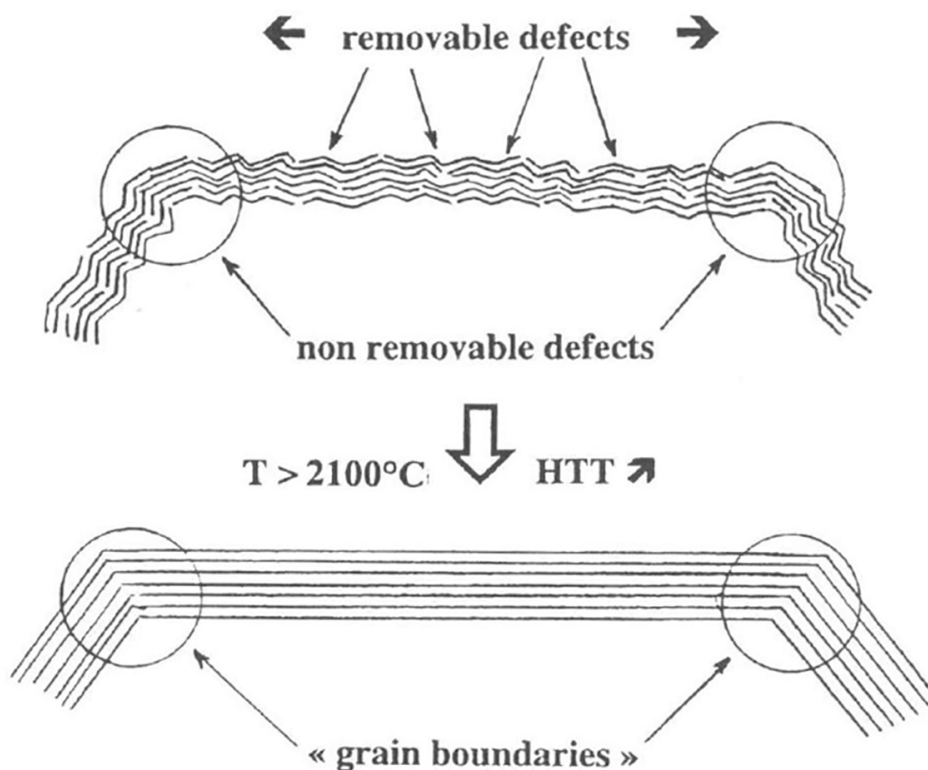


Figure 2.20 Représentation de la graphitabilité selon Monthieux sur la base du modèle de Oberlin, considérant $T_{poly} \sim 2100^\circ\text{C}$. Ce modèle tient compte de la contribution des distorsions mineures présentes dans la structure interne d'une facette (chaque facette étant un LMO de Oberlin). Ces distorsions mineures sont la manifestation observable de défauts structuraux guérissables dans les LMOs (angl. *removable defects*). Les régions de joint de grain (angl. *grain boundaries*) interreliant les LMOs sont composées de défauts non-guérissables. Ces derniers génèrent un niveau élevé de courbure critique entre deux LMOs adjacents. À $T_{HT} = T_{poly}$, la totalité des défauts guérissables associés aux courbures est éliminée, produisant ainsi des structures graphéniques parfaitement planaires. Le nombre de défauts non-guérissables dans les régions de joint de grain n'est pas affecté par la graphitisation. **Image tirée de [1]**

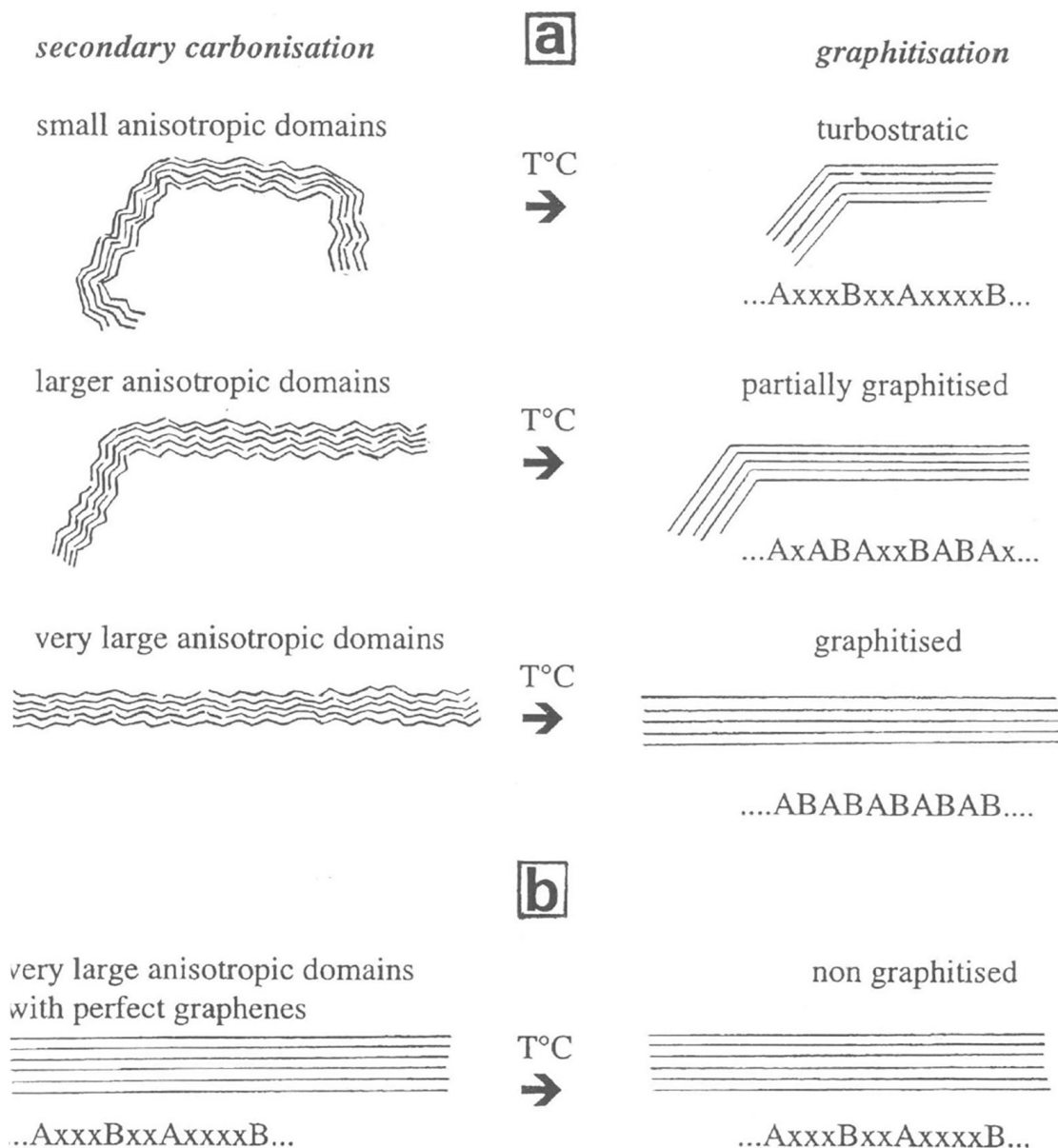


Figure 2.21 Les scénarios de graphitisation pour la représentation de la graphitabilité selon Monthieux sur la base du modèle de Oberlin : a) comportement classique de graphitisation de divers carbones turbostratiques issus de la carbonisation primaire de carbones rudimentaires. Ce type de carbone développe des distorsions légères dans la structure graphénique de ces LMOs (les facettes). La guérison de ces distorsions durant la carbonisation secondaire et la graphitisation est le vecteur de développement de la structure graphitique. Plus le diamètre du LMO est grand, meilleure sera sa graphitabilité ; b) comportement de graphitisation de carbones graphéniques issus de décomposition contrôlée d'hydrocarbures gazeux à haute température (pyrocarbone). Ces carbones ne développent pas ou peu de distorsions dans leur LMOs. La taille des LMOs est grande. Selon le modèle de Oberlin, ils devraient donc avoir une excellente graphitabilité. Cependant, contrairement aux principes de Oberlin, ces carbones spécialisés sont non-graphitables. Le raisonnement physique pour expliquer cette contradiction n'est pas disponible ni dans le modèle de Harris et le modèle de Oberlin. **Image tirée de [1]**

des distorsions de faible courbure dans la structure interne des cristallites des LMOs. Ces distorsions sont éliminées progressivement pour $1500\text{ °C} < T_{HT} < T_{poly}$ (rappelons que selon l'analyse critique de la Section 2.1.2, $T_{poly} \sim 2300\text{ °C}$). Ce n'est que lorsque $T_{HT} > T_{poly}$ que la graphitisation peut réellement procéder pour éventuellement atteindre l'ordre graphitique limitant du carbone turbostratique à l'étude. Par conséquent, la polygonisation est une étape préliminaire marquant la transition du comportement de carbonisation vers le comportement de graphitisation (le seuil de transition étant $T_{HT} = T_{poly}$). Pour ce type de carbone (Figure 2.21a), les principes de Oberlin sont respectés et la graphitabilité se simplifie à l'analyse du diamètre relatif des LMOs.

Il existe un cas d'exception aux principes de graphitabilité de Oberlin et de Harris. En effet, il existe une classe de carbone dont le diamètre moyen des LMOs peut être très large, mais qui sont pourtant des carbones non-graphitables. Ce cas est présenté à la Figure 2.21b. Contrairement aux carbones de Oberlin, ce type de matériau n'est pas produit suivant la solidification d'une mésophase fluide. Ils sont obtenus par la décomposition à haute température d'hydrocarbures sur catalyseur métallique. Ces carbones développent des LMOs de très grande taille, ces derniers étant aussi hautement planaire (absence de distorsion dans les structures graphéniques). Pourtant, lorsque ces carbones sont traités à haute température, l'ordre graphitique ne se développera pas. Ce type de carbone est non-graphitable. Cette réalité expérimentale indique que le principe de Oberlin à lui seul ne peut pas expliquer pourquoi certains carbones ne peuvent graphiter. Encore plus intrigant, la non-graphitabilité de ce type de carbone non-graphitable ne peut être expliquée par le principe de Harris c'est-à-dire que la non-graphitabilité s'explique par la présence de fortes courbures dans la structure graphénique des carbones. Somme toute, il semble que la présence de courbures légères (et donc guérissables) dans la structure interne des LMOs est nécessaire pour permettre la graphitisation d'un carbone. Cependant, si les courbures sont trop fortes, ces dernières nuisent à la graphitabilité finale. L'un des objectifs clés des présents travaux sera d'expliquer les différences de graphitabilité des deux types de carbone de la Figure 2.21a et Figure 2.21b.

2.2 Modélisation cinétique de la graphitisation

Bien que le présent travail s'inspire de la thermodynamique, la compréhension générale du processus de graphitisation nécessite une revue sommaire de certains de ses aspects cinétiques afin d'entrevoir ses contraintes les plus importantes. La revue de la littérature sur le sujet par Fischbach [12] sera le fondement de la discussion faite ici. Historiquement, l'étude de l'effet des paramètres temporels de la graphitisation a occupé une place moins importante que la recherche sur l'effet de la température maximale de traitement thermique. Par exemple, les papiers de Franklin [46, 50] ne font aucunement mention de l'effet du temps de maintien sur les mesures du d_{002} suivant la graphitisation de carbones graphitables et non-graphitables. Cet effet aurait dû être sommairement discuté par Franklin, car sa contribution n'était pas négligeable dans les résultats rapportés. Le même constat s'applique si l'on fait référence à la revue de la carbonisation et la graphitisation de Mrozowski [81]. Dans les débuts de la science carboniste, il était de commun usage de simplement statuer que la majeure partie de la structure graphitée était développée dans les deux premières heures du traitement thermique et qu'il était nécessaire d'augmenter cette température pour atteindre un plus haut niveau de graphitisation chez un carbone. La recherche de l'époque décrivait donc la graphitisation principalement du point de vue de la température maximale atteinte durant le traitement thermique.

Les premiers travaux cinétiques se sont principalement basés sur le modèle de graphitisation de Franklin (Section 2.1.1) pour donner un cadre structurel à l'analyse de leurs résultats. En étudiant la graphitisation de carbones conventionnels, il a été déterminé que le logarithme de certaines propriétés structurales varie approximativement linéairement avec le logarithme du temps de maintien à la température maximale. Spécifiquement, il est rapporté que le d_{002} diminue lorsque le temps de maintien est prolongé tout en maintenant la température de traitement thermique constante. À titre d'exemple, la Figure 2.22 présente l'effet du temps de maintien (jusqu'à vingt heures) sur l'évolution du d_{002} pour plusieurs températures isothermes de traitement. De ces résultats, il n'était cependant pas possible de reproduire avec précision les données en considérant un modèle cinétique du premier ordre ou d'un ordre supérieur sur la gamme étudiée de températures isothermes. Fischbach attribue en partie cette difficulté à l'hypothèse incertaine qu'il existe une structure graphitique limitante à temps infini pour chaque température isotherme de traitement thermique. Tout de même, l'application d'une méthodologie cinétique classique peut permettre l'estimation réaliste de l'énergie d'activation du processus de graphitisation. L'un des premiers travaux par Fair et Collins [10] sur le sujet cinétique rapporte que la valeur de l'énergie d'activation est d'au moins 650 kJ mol^{-1} (valeur obtenue sur la base de l'équation d'Arrhenius). Il existe cependant une

grande variabilité dans ces mesures. Un autre travail préliminaire par Mizushima [82] identifie que l'énergie d'activation du procédé de graphitisation est localisée entre 310 kJ mol^{-1} et 880 kJ mol^{-1} . L'analyse mathématique des distributions statistiques d'énergie d'activation révèle que les données se regroupent autour de deux valeurs moyennes. La première de ces valeurs est rapportée à 400 kJ mol^{-1} et est associée à des températures de graphitisation relativement basses. La deuxième valeur est de 800 kJ mol^{-1} et est typique des procédés à haute température de graphitisation.

Fischbach déduit sur la base de plusieurs mesures cinétiques indépendantes sur différents types de carbone graphitables que deux régimes de température existent pour le processus de graphitisation. Par exemple, Fischbach [83] présente des expériences explorant l'effet du temps sur le développement de la susceptibilité diamagnétique de pyrocarbones lors d'un traitement thermique isotherme sur une gamme de températures entre 2500°C et 3000°C . Son analyse révèle que le mécanisme de graphitisation semble procéder en deux étapes pour un traitement thermique à ces températures extrêmes. Heureusement, chacune de ces étapes peut être approximée respectivement par un modèle cinétique de premier ordre. Important de noter, l'énergie d'activation de chacun de ces modèles cinétiques de premier ordre est évaluée à approximativement 1100 kJ mol^{-1} . Fischbach décrit les deux étapes de son mécanisme comme suit. Premièrement, lorsque l'échantillon est inséré dans le four préalablement chauffé à la température d'expérience (par exemple 2500°C), le d_{002} diminue rapidement avec peu de variation sur le L_a . Cette étape pourrait correspondre dans le cadre du modèle de Franklin (Section 2.1.1) à la consommation progressive du carbone non-organisé. Par la suite, le L_a augmente de manière significative, mais le taux de diminution du d_{002} est moindre que durant la première étape. Ce changement de mécanisme est observable pour une variété de carbonés graphitables selon ce que rapporte Fischbach.

Fischbach [84] élargie ensuite la portée de son étude en l'appliquant à d'autres types de carbonés graphitables sur une gamme plus large de température (entre 2300°C et 2700°C). Encore une fois, les résultats ont pu être modélisés par une approche de premier ordre en supposant une énergie d'activation singulière. Une valeur de 1050 kJ mol^{-1} est calculée, un résultat très semblable à celui de sa précédente étude sur les pyrocarbones. Par la suite, Fischbach [12] compile un grand nombre de données sur la mesure de l'énergie d'activation afin de produire une vue d'ensemble de la distribution de ces dernières. Par exemple, pour une première série de coques étudiée par Noda *et al.* [85] dans la gamme de température de 1900°C à 2400°C , une valeur de 750 kJ mol^{-1} est calculée. Pour un échantillon de PVC traité par Inagaki [12] entre 1880°C à 2300°C , une valeur de 650 kJ mol^{-1} est rapportée. Pour un échantillon de PVC traité par Inagaki [12] entre 1880°C à 2300°C , une valeur de 650 kJ mol^{-1} est rapportée. Pour un coke de brais traité par Pacault et Henry [86] entre

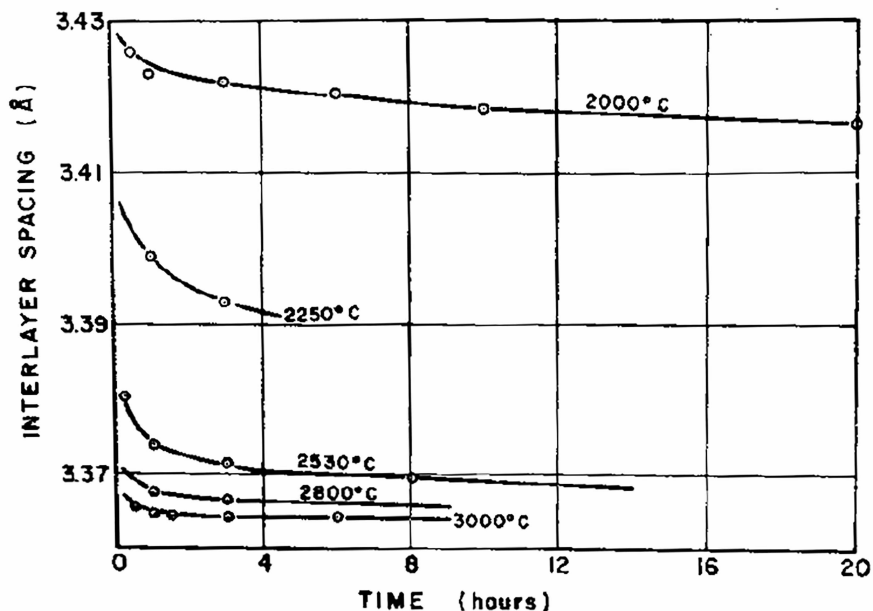


Figure 2.22 Variation de l'espacement interplanaire graphénique (d_{002}) en fonction du temps lors du traitement thermique isotherme de divers carbones graphitables, et ce pour diverses températures isothermes. **Image tirée de [10]**

1820 °C à 2265 °C, une valeur de 700 kJ mol⁻¹ est donné. À plus haute température, Murty *et al.* [87] rapporte une valeur de 950 kJ mol⁻¹ pour des coques traités entre 2300 °C à 2700 °C. Pour un coke de brais traité entre 1720 °C et 1930 °C, Gasparoux [88] rapporte une valeur de 750 kJ mol⁻¹. Gasparoux [88] rapporte aussi que la valeur de l'énergie d'activation pour le même type de coke traité entre 2120 °C et 2200 °C est de 1100 kJ mol⁻¹. Finalement, pour un échantillon d'antracène traité entre 2140 °C et 2250 °C, Rouillon [89] rapporte une valeur de 920 kJ mol⁻¹.

Dans l'optique de produire une représentation approximative des données, on peut statuer raisonnablement que l'énergie d'activation sous 1700 °C est d'environ ~ 400 kJ mol⁻¹. Entre 1700 °C et ~ 2000 °C, elle est égale à ~ 700 kJ mol⁻¹. Au-dessus de ~ 2000 °C, la valeur augmente progressivement de ~ 700 kJ mol⁻¹ jusqu'à une valeur plateau de ~ 1100 kJ mol⁻¹ à une température de ~ 2200 °C. L'énergie d'activation est constante à ~ 1100 kJ mol⁻¹ pour des plus hautes températures. Fischbach conclut [12] que le processus de graphitisation fait partie de la classe des mécanismes de réaction à activation par voie thermique. La difficulté selon ce dernier réside en la définition de l'étape fondamentale de transformation de ce mécanisme. Différentes approches sont proposées. La première est de considérer que la graphitisation est régie par le réarrangement de plans graphéniques parfaits (la perfection signifiant ici l'absence de défauts dans la structure interne des plans graphéniques). Ce mécanisme consiste en deux

sous-étapes. La première est la croissance des plans graphéniques par agencement cohésif progressif des plans indépendants de moindre taille par translation. La deuxième est la rotation et la translation des plans graphéniques des empilements formés pour éventuellement atteindre l'ordre graphitique de Bernal maximal permis par la graphitabilité du carbone. Ce mécanisme pourrait expliquer l'augmentation progressive avec la température de l'énergie d'activation du procédé sur la base que la coalescence de cristallites de plus en plus larges est un processus qui requiert un plus grand besoin en énergie thermique par rapport aux petites cristallites. Une autre proposition est de considérer que la graphitisation procède par la répétition du bris local de liens carbone-carbone reliant deux cristallites indépendantes. Plus la cristallite est large, plus il faut décomposer de liens locaux pour graphiter et donc l'énergie d'activation est plus importante pour des cristallites ayant d'importants diamètres. Fischbach ne supporte pas ce scénario de bris de liens qui impliquerait que la graphitisation se produirait par coopération directe entre deux cristallites indépendantes, sans l'intervention de corps intermédiaires.

Fischbach [12] statue que le mécanisme le plus probable pour la graphitisation est celui de la guérison locale de défauts, ces derniers étant la source de stabilité pour la mésostructure des carbones turbostratiques. Ce scénario nécessite trois hypothèses pour être en accord avec les mesures d'énergie d'activation. Premièrement, la quantité et le type de défauts à guérir doivent pouvoir varier d'un carbone à l'autre. Ensuite, les défauts sont guéris de manière locale et individuelle, sans coopération mutuelle. Finalement, pour obtenir la structure graphitique parfaite, tous les défauts doivent être éliminés. Dans ce scénario, l'augmentation de l'énergie d'activation avec la température est la conséquence d'un changement de groupe pour les défauts à guérir localement. Par exemple, si le processus de graphitisation est régi par la guérison de défauts de Dienes [90] (Figure 2.23), l'énergie d'activation rapportée par Fischbach [12] est de $\sim 450 \text{ kJ mol}^{-1}$. Si le défaut à guérir est une lacune singulière (angl. *single vacancy*) dans un plan graphénique, l'énergie d'activation [12] est de $\sim 1100 \text{ kJ mol}^{-1}$. Si le défaut à éliminer est un atome de carbone interstitiel (atome de carbone libre localisé entre deux plans graphéniques d'une cristallite), l'énergie d'activation est de $\sim 1900 \text{ kJ mol}^{-1}$. Somme toute, ces résultats semblent fortement suggérer que le mécanisme de graphitisation à relativement basse température est principalement contrôlé par la guérison de défauts de basse énergie comme les défauts de Dienes. Le mécanisme à haute température serait quant à lui limité par la guérison de défaut à plus haute énergie comme les lacunes singulières. Important de noter, une particularité structurelle des défauts de Dienes est que ce sont des défauts quasi-planaires [1, 91]. Similairement, les lacunes singulières ne produisent pas de distorsion significative [92] dans la structure interne des plans de graphène des cristallites par rapport aux regroupements de lacunes (lacune double ou lacune triple).

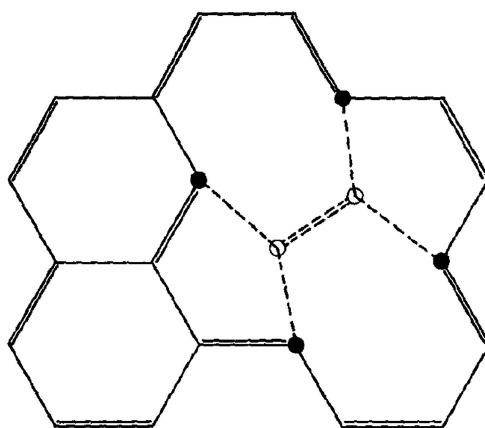


Figure 2.23 Défaut de Dienes pour le potentiel contrôle du mécanisme de graphitisation à relative basse température (autour de $\sim 2000^\circ\text{C}$). Le défaut de Dienes [93] consiste en l'agencement de deux cycles heptagonaux et de deux cycles pentagonaux dans une zone commutative d'un plan graphénique. **Image tirée de [90]**

2.3 Approche de modélisation par la théorie des groupes de renormalisation

La présente section se penchera sur une brève introduction des applications de la théorie des groupes de renormalisation [94] dont la fonction est la modélisation de phénomènes critiques impliquant des transitions de phase. La thèse en question n'est pas une application stricte de cette théorie, mais elle a tout de même été une forte inspiration pour le développement de la phénoménologie derrière les principales équations de la thèse. Pour cette raison, seulement quelques concepts de base seront discutés ici, le lecteur désirant mieux comprendre la mathématique de cette théorie (qui dépasse le cadre de la thèse) est prié de se référer aux excellents travaux de Toulouse et Pfeuty [94] pour en apprendre davantage sur le sujet.

Premièrement, il est important de définir le groupe de renormalisation. Le terme fait référence à l'existence d'une large famille de transformations régie par des principes fonctionnels similaires. Au sens mathématique, le terme de groupe fait référence à un couple de transformations : la transformation du groupe A vers le groupe B et celle du groupe B vers le groupe A. Cependant, les principes de la théorie des groupes s'appliquent aussi aux semi-groupes, une entité décrivant des transformations irréversibles (au sens que la transformation du groupe A vers le groupe B est possible, mais le procédé inverse ne l'est pas). Dans une même famille de transformation, des principes de correspondance existent pour décrire les différents états physiques impliqués. Historiquement, cette correspondance fut nommée concept de renormalisation des paramètres. En effet, pour modéliser les transformations d'un groupe, il suffit de définir les états correspondants de cette dernière en référence à une échelle commune (en d'autres termes, une valeur normalisée). Cette action de renormalisation démontre l'homogénéité des états correspondants et est applicable à une variété de transitions de phase appartenant à différents groupes de renormalisation.

Parmi les transitions pouvant être traitées en théorie des groupes de renormalisation, on retrouve les transitions magnétiques, ferroélectriques, superfluides, supraconductrices, de démixtion, ordre-désordre et de mésophases des cristaux liquides. Par exemple, en considérant un diagramme de phase typique pour l'eau, il est possible de passer de l'état liquide à l'état gazeux de façon continue si le procédé de transformation opère autour du point critique (T_c) et de la pression critique (P_c). Ce type de transformation est fondamentalement différent d'une transition du liquide vers le gaz sous les propriétés critiques, car cette dernière implique que la transition s'effectue par un saut de configuration à une température bien spécifique (pour une pression donnée). Les transitions associées à un saut sont typiquement qualifiées de premier ordre. Celles opérant de manière continue sont dites d'ordre supérieur (typiquement du deuxième ordre).

La thermodynamique est l'une des approches les plus couramment employées pour la modélisation d'une transition de phase. Pour se faire, on doit connaître une façon de déterminer la compétition entre l'ordre d'un système (sous la forme de son énergie interne) et le chaos/désordre de ce dernier (sous la forme de l'entropie). La succession des phases est modélisée par un calcul du minimum de l'énergie libre (par exemple, $F = U - T \cdot S$ où F est l'énergie libre de Helmholtz). Une augmentation de température favorise le terme entropique de l'énergie libre, une conséquence du fait que le désordre est favorisé à haute température. Pour différencier les deux phases d'une transformation en théorie des groupes, un paramètre d'ordre doit être défini. Ce dernier est de valeur nulle si le système se configure dans la phase B et de valeur entière si il se configure dans la phase A. Les valeurs intermédiaires du paramètre d'ordre représentent la transformation progressive de la phase A vers la phase B. Dans l'exemple classique d'une transition ordre-désordre, la phase A est la phase ordonnée et est favorisée à basse température. La phase B est la phase désordonnée et est favorisée à haute température (car les hautes températures augmentent la contribution entropique à l'énergie libre de la phase B). Lorsqu'un paramètre d'ordre présente un saut (au sens que la valeur du paramètre change subitement d'une valeur donnée à la valeur nulle lorsque la température atteint T_c), la transition est qualifiée du premier ordre. Lorsqu'il n'y a pas de saut (fonction continue), la transition est qualifiée du second ordre. La Figure 2.24 présente le paramètre d'ordre pour la transition du second ordre entre la phase ordonnée et la phase désordonnée de la sillimanite (AlSiO_5) en fonction de la température.

Cependant, il existe des exceptions où la phase désordonnée n'est pas celle formée à haute température. Ce genre d'exception se produit lorsqu'il y a couplage entre certains degrés de liberté du système. Pour cette raison, il est préférable d'associer le paramètre d'ordre à une brisure de symétrie dans le système plutôt que de l'associer à diminution de l'ordre. Sous cette interprétation, une valeur non-nulle du paramètre d'ordre représente l'apparition d'une brisure de symétrie. Par exemple, dans le cas d'une transition ferromagnétique (où le paramètre d'ordre est l'aimantation), la symétrie du système à haute température ne varie pas lors d'une rotation autour des trois axes (x, y, z). À basse température, la symétrie n'est invariante que sur l'axe de rotation de l'aimantation spontanée (aimantation découlant de la somme des moments magnétiques internes du matériau). Dans le cas d'une transition du liquide au gaz autour du point critique, la symétrie brisée est la différence de densité à l'interface entre la phase liquide isotrope et la phase gazeuse isotrope. La différence de densité entre la phase gazeuse est maximale lorsque le paramètre d'ordre (sous sa forme normalisée) est de valeur unitaire. La différence de densité est nulle lorsque la valeur du paramètre d'ordre est évaluée à zéro à $T = T_c$. Finalement, pour le cas de la sillimanite de la Figure 2.24, le bris de symétrie se manifeste par l'équiprobabilité de retrouver de l'aluminium et du silicium sur

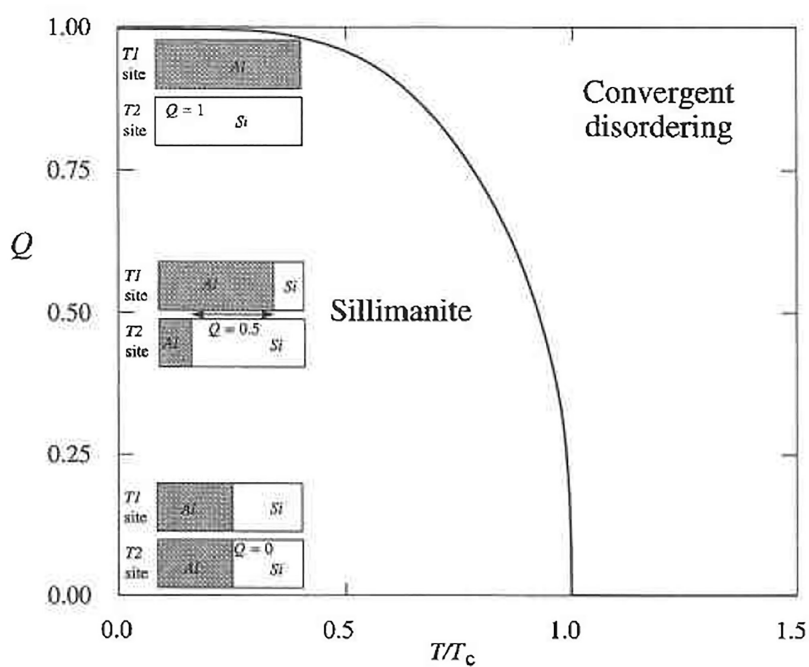


Figure 2.24 Paramètre d'ordre Q décrivant la probabilité de retrouver la phase ordonnée de la sillimanite (AlSiO_5) au cours d'une transition ordre-désordre dont la variable dépendante est la température. Lorsque $Q = 1$, le système est ordonné. Lorsque $Q = 0$, le système est désordonné. Les valeurs intermédiaires de Q représentent la transition de l'ordre au désordre avec l'augmentation de la température. **Image tirée de [95]**

les sites $T1$ et $T2$ lorsque $T > T_c$. La symétrie consiste donc en la configuration où le site $T1$ ne contient que de l'aluminium et le site $T2$ que du silicium. La prédiction d'une transition de phase par la présente théorie des groupes nécessite un solide scénario phénoménologique pour donner le sens physique du paramètre d'ordre du point de vue du phénomène à décrire. Par la suite, selon les spécificités du scénario, le formalisme de la théorie des groupes permet la caractérisation mathématique de la transition de phase à l'étude.

L'un des premiers paramètres à définir est la dimensionnalité d'espace du groupe de renormalisation. Par exemple, dans le cas de systèmes impliquant des chaînes d'atomes, des fils ou des macromolécules linéaires, le système est unidimensionnel (ou quasi unidimensionnel) dans l'espace. Pour les films ou les solides formés de plans faiblement couplés, le système est qualifié de bidimensionnel (ou quasi bidimensionnel). Les transitions de phase impliquant des surfaces sont traitées comme des groupes quasi bidimensionnels, car leurs effets de volume sont relativement négligeables. Pour le reste des transitions (autre les transitions affectées par des champs relativistes), la dimensionnalité d'espace du groupe est tridimensionnelle. Par exemple, dans le cas de la transition ferromagnétique, la valeur de la dimensionnalité d'espace est de trois, car le bris de symétrie implique les trois directions de l'espace. En définissant adéquatement la dimensionnalité d'espace, il est possible de déterminer la dimensionnalité propre du groupe de renormalisation selon la nature fonctionnelle du groupe à l'étude. Par exemple, dans le cas de la transition du liquide au gaz près du point critique, la fonction à traiter est une longueur de corrélation ξ qui peut être conceptualisé comme un indicateur statistique de la taille des zones où l'on retrouve une différence de densité à l'interface entre la phase liquide et la phase gazeuse. Pour ce cas (différences entre deux phases isotropes), le paramètre d'ordre est un scalaire et sa dimensionnalité propre est unitaire. La phénoménologie de cette transition se nomme l'opalescence critique. Dans le cas où le paramètre d'ordre décrit une nature vectorielle (par exemple, la transition ferromagnétique d'un matériau non anisotropique), la dimensionnalité propre est évaluée à trois. Dans le cas où le groupe de renormalisation est une longueur de corrélation, ξ conceptualise mathématiquement une valeur normalisée de la taille moyenne des zones d'interface présentant une différence de densité.

2.4 Approche primaire de Ouzilleau pour le calcul de l'énergie de Gibbs des cristallites de coke

Les travaux de la présente thèse sont basés sur le précédent modèle thermodynamique pour le calcul de l'énergie de Gibbs des cristallites de coques de Ouzilleau *et al.* [32, 56, 60]. Le fondement de ce modèle est la définition d'une structure idéalisée pour les cristallites graphéniques composant les LMOs des carbones graphitables. Une vue d'ensemble de la structure d'une cristallite de coke a été présentée à la Figure 2.8. Le but de ce précédent modèle thermodynamique était de déterminer le comportement de dégazage (hydrogène et soufre) pour des carbones typiques à la fabrication des électrodes du procédé d'électrolyse de l'aluminium. Ce modèle thermodynamique primaire permet le calcul des fonctions d'enthalpie et d'entropie pour les éléments carbone, hydrogène et soufre distribués dans les cristallites de coke. Il est applicable à plusieurs tailles de L_a . Les paramètres de ce modèle sont directement obtenus à partir des énergies de liaisons de molécules organiques simples. Sommairement expliquée, l'approche de ce modèle primaire était de calculer par un chemin thermodynamique simple le changement d'enthalpie et d'entropie pour passer d'un point de référence, dont les propriétés thermodynamiques sont connues (dans le cas de ce modèle, le graphite parfait), à la cristallite de coke finale dont la composition chimique peut contenir toutes combinaisons de carbone, d'hydrogène et de soufre (à l'intérieur des limites géométriques de la cristallite à un L_a donné). La distribution des espèces atomiques entre la phase gazeuse et les cristallites de coke est calculée par une approche de minimisation de l'énergie de Gibbs.

Un accord satisfaisant est obtenu pour l'application du modèle à la prédiction des courbes de déshydrogénation et de désulfurisation de divers coques pétrochimiques et autres carbones graphitables à la suite de leur traitement thermique de dégazage. Selon ces calculs, la quasi-totalité de l'hydrogène des cristallites de coke quitte le matériau suivant un traitement thermique entre 1100 et 1300 K. Pour le soufre, la quasi-totalité du soufre disparaît entre 1600 et 1850 K. En ce qui concerne le calcul de l'énergie de Gibbs des cristallite de coke, une valeur de $\sim 900 \text{ J g}^{-1}$ est calculée pour des températures de $\sim 1100 \text{ K}$ et une valeur $L_a = 10 \text{ nm}$ (le point de référence étant encore une fois le graphite parfait). Cette valeur est validée par des données expérimentales. Cependant, à haute température, le modèle prédit des calculs d'énergie de Gibbs en désaccord avec le procédé de graphitisation. La nature de ce désaccord sera traitée en détail au Chapitre 4 de la thèse et la procédure de correction du modèle primaire de Ouzilleau pour le rendre cohérent avec le procédé de graphitisation sera discutée au Chapitre 5. Pour le moment, il est suffisant de dire que le précédent modèle des cristallites de coke n'est valide que pour des températures sous 2500 K.

2.5 Modélisation thermodynamique hors-équilibre de phénomènes irréversibles

Une approche classique de modélisation thermodynamique [96] cherche à prédire le comportement d'un système à l'équilibre. Formellement, la définition de ce que constitue un système à l'équilibre peut être quelque peu subjective. La définition la plus simple est celle d'un système dont les propriétés macroscopiques ne varient pas dans le temps. Suivant cette logique, l'état d'équilibre est un état homogène d'une substance dont la nature ne varie pas dans le temps. Les principes de la thermodynamique servent le plus souvent à la modélisation de procédés réversibles. Comme stipulé à la Section 2.3, un procédé réversible est caractérisé par la possibilité d'une transition d'un état d'équilibre A vers un second état d'équilibre B et vice-versa. Les procédés réversibles représentent une sous-classe de procédés et sont modélisés par la thermodynamique en idéalisant ces derniers comme une succession d'états d'équilibre. Puisque le temps n'intervient pas dans la modélisation de tels procédés, le formalisme employé pour une transition réversible est celui de la thermodynamique d'équilibre [25]. Cependant, la modélisation thermodynamique n'est pas limitée aux transitions indépendantes du temps. Sous certaines restrictions, il est possible de modéliser certaines transformations dépendantes du temps par la thermodynamique au travers de l'application des principes de la thermodynamique hors-équilibre [96].

La thermodynamique d'équilibre [96] permet la description de procédés réversibles et irréversibles en supposant que ces derniers procèdent par la succession d'états d'équilibre (régime quasi-statique). Un procédé quasi-statique peut être réversible ou irréversible. La thermodynamique hors-équilibre tente de généraliser les principes de la thermodynamique d'équilibre aux phénomènes hors-équilibres (incluant les procédés hors-équilibre irréversibles). L'approche préconisée dans cette théorie des procédés irréversibles est de combiner une transposition, à l'échelle locale, des concepts de la thermodynamique d'équilibre avec différents formalismes de modélisation afin de tenir compte du changement dans le temps des variables d'état du système. Deux applications d'importance de la thermodynamique hors-équilibre sont les suivantes. La première cherche à développer un support thermodynamique aux équations classiques de transport pouvant régir un phénomène hors-équilibre donné (par exemple, en support de l'équation de Newton-Stokes pour la relation entre la pression visqueuse et le gradient de vitesse d'écoulement). La deuxième porte sur la description du couplage entre les effets mécaniques, chimiques et électromagnétiques d'un phénomène hors-équilibre à l'étude.

L'hypothèse fondatrice [96] de la modélisation thermodynamique hors-équilibre est celle de l'équilibre local (angl. *local equilibrium hypothesis*). Formellement, cette dernière stipule que les relations locales et instantanées entre les variables thermodynamiques (par exemple, le vo-

lume, la température) d'un système en situation hors-équilibre sont les mêmes qu'un système en situation d'équilibre. De manière plus explicite, on peut imaginer un système globalement en hors-équilibre et composé d'un ensemble de cellules de diamètre d_i . L'hypothèse de l'équilibre local permet de supposer qu'il existe une gamme de taille d_i suffisamment faible pour considérer chacune des cellules comme approchant raisonnablement un état d'équilibre local instantané; tout de même, les cellules sont suffisamment grandes pour permettre de négliger la contribution des fluctuations de faible échelle (par exemple, les fluctuations microscopiques d'un mésosystème). Toute la subtilité de l'hypothèse de l'équilibre local passe par la définition judicieuse de cette gamme de valeurs pour d_i où l'hypothèse de l'équilibre local peut s'appliquer. Bien sûr, la nature de l'équilibre local sur chacune des cellules varie dans le temps et dans l'espace. C'est ce qui permet d'expliquer les échanges de matière et d'énergie entre les cellules durant un phénomène à l'étude. Ces échanges de matière et d'énergie entre deux cellules en équilibre local permettent donc d'expliquer la variation dans le temps de l'état thermodynamique global (et local) du système (qui demeure globalement en situation hors-équilibre durant la transformation).

Un autre critère d'importance pour la validité de l'hypothèse de l'équilibre local réside dans la différence du temps d'équilibration entre au niveau local du système (par exemple, une interface cellule/cellule) et le niveau global (l'ensemble des cellule). Pour permettre l'application de la présente hypothèse, il faut que le temps local soit beaucoup plus faible que le temps global. Le ratio entre le temps local et le temps global est défini formellement par le nombre de Deborah (D_e). Si $D_e \ll 1$, l'hypothèse de l'équilibre local peut s'appliquer. Si $D_e \gg 1$, elle ne s'applique pas. Par exemple, pour certains polymères, le temps local d'équilibre est très important et donc, généralement, $D_e \gg 1$. Pour les phénomènes physiques à haute vélocité (comme c'est souvent le cas lors d'une collision nucléaire), $D_e \gg 1$ de par le fait que le temps d'équilibration typique, au niveau global, est faible. La plus utile des conséquences de l'hypothèse de l'équilibre local est qu'elle permet de justifier l'application des mêmes équations thermodynamiques pour les procédés hors-équilibre que pour le cas de procédés en équilibre (qui sont modélisés par une succession de multiples états d'équilibre) pour chaque pas de temps du procédé.

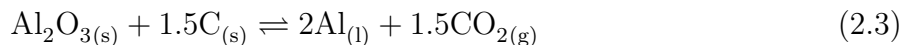
Les applications de la modélisation thermodynamique hors-équilibre sont variées. Un exemple d'importance est celui de Onsager [97] sur la transférence électrolytique, le phénomène thermoélectrique et le transport thermique en milieu fortement anisotropique. D'autres exemples existent dans la littérature [98–100] afin de mieux comprendre le potentiel et les limites de cette branche très particulière de la thermodynamique.

2.6 Rôle du carbone lors de l'électrolyse de l'aluminium

Le Canada est un joueur majeur dans le domaine de la production de l'aluminium [101]. En 2014, les 3 millions de tonnes d'aluminium produit au Canada (dont la majeure partie est produite au Québec) concurrencent fortement la deuxième production mondiale (Russie, 3.5 millions de tonnes). Cependant, la production chinoise reste dominante (23.3 millions de tonnes) et le Canada se doit de continuer à innover pour maintenir ses parts de marché dans l'environnement en constante évolution de l'industrie de l'aluminium. Un avantage stratégique important du Canada est sa maîtrise technologique du procédé qui permet une meilleure productivité, une meilleure efficacité énergétique et une importante réduction des émissions de gaz à effet de serre [102]. En effet, les usines canadiennes se positionnent dans le premier quartile mondial en termes d'efficacité énergétique (13 922 kW h par tonne d'aluminium [102]). De plus, le Canada est l'un des leaders mondiaux en raison de son faible niveau d'émissions de gaz à effet de serre (4.78 tCO₂-eq contre une moyenne mondiale de ~ 14 tCO₂-eq par tonne d'aluminium produite [103]). Le principal avantage du Canada sur le plan environnemental est que l'énergie électrique essentielle pour la production de l'aluminium est d'origine hydroélectrique. Seulement 3.5 % des émissions de gaz à effet de serre proviennent de la consommation directe d'énergie électrique [103]. Dans le but d'améliorer l'efficacité énergétique et de développer davantage la performance environnementale, l'industrie de l'aluminium québécois doit orienter ses efforts vers le perfectionnement du procédé de production d'aluminium par électrolyse.

Actuellement, le tiers des émissions au Canada de tCO₂-eq par tonne produite d'aluminium provient de la consommation directe d'anodes de carbone [103]. Les réactions 2.3 et 2.4 présentent la réduction électrochimique de l'alumine (Al₂O₃) en aluminium qui explique le lien entre la consommation de carbone, la production d'aluminium et la production de CO₂/CO. L'équilibre thermochimique entre les deux réactions est lié aux propriétés thermodynamiques de base (enthalpie et entropie) des anodes de carbone. Il est primordial de favoriser la réaction 2.3 lors de l'électrolyse, car la réaction 2.4 consomme deux fois plus de carbone par mole d'alumine consommée, ce qui se entraîne le double des émissions de gaz à effet de serre pour une cellule où la réaction 2.4 serait dominante. La thermodynamique des anodes de carbone est fortement reliée à la structure cristalline des atomes de cette dernière [56]. Donc, la thermodynamique du carbone est importante pour minimiser la production de gaz à effet de serre pour une tonne d'aluminium produite. De plus, la consommation d'énergie électrique durant l'électrolyse est dépendante de la structure du carbone composant les électrodes. En effet, une cellule d'électrolyse comporte une anode et une cathode de carbone dont les pertes résistives représentent 12 % de la tension totale appliquée à la cellule [104]. Puisque la ré-

sistance électrique d'une électrode de carbone est reliée à sa structure cristalline et que le développement en température de cette structure (c.-à-d. graphitisation) semble dépendre de principes thermodynamiques [56], la connaissance de la thermodynamique du carbone est une bonne approche pour la modélisation de ces propriétés. Ce savoir permettrait de mieux comprendre les mécanismes de formation d'une structure graphitique adéquate dans un rôle d'électrode.



La production d'aluminium s'effectue par le procédé Hall-Héroult [20]. Dans ce procédé, un bain de cryolithe fondue (Na_3AlF_6) à une température de 940 – 980 °C dissout de l'alumine (Al_2O_3) pour permettre l'électrolyse de cette dernière en aluminium liquide selon les réactions 2.3 et 2.4. La cryolithe est sélectionnée car elle possède une bonne solubilité de l'alumine aux températures typiques du bain (solubilité industrielle de $\sim 8\%$). Une cellule d'électrolyse moderne consomme environ 12 kWh pour produire 1 kg d'aluminium. Une disposition générale d'une cellule est présentée à la Fig. 2.25 (cellule avec électrodes de carbone précurtées). La couche d'aluminium liquide possède une épaisseur variant entre 3 et 25 cm. Le bain électrolytique est d'une épaisseur de 15 à 30 cm et la distance entre la cathode métallique liquide et l'anode est d'environ 3 à 5 cm. En ce qui concerne les électrodes de carbone, la technologie des anodes précurtées est préconisée de par une plus grande accessibilité de la technologie de mise en forme (procédé de vibrocompactage) et une meilleure performance environnementale. En effet, la technologie précédente des anodes Söderberg provoquait l'émission d'importantes quantités de substances cancérigènes lors de la consommation des anodes. La technologie des anodes précurtées permet la capture et la combustion de ces émanations, augmentant par la même occasion la performance énergétique globale du procédé. Le rôle de l'anode est la collecte des ions complexes et l'oxydation du carbone dans le but de produire soit du CO_2 ou du CO. L'oxygène réagit par la suite avec l'anode de carbone pour la formation d'un mélange de CO et de CO_2 . La consommation des anodes de carbone est généralement entre 0.4 et 0.5 kg de carbone pour 1 kg d'aluminium produit. Le rôle de la cathode est la collecte et la réduction des ions Na^+ permettant la réaction des atomes de Na avec le AlF_3 du bain pour la production d'aluminium liquide à la surface de la cathode. Une consommation [20] de 0.02 à 0.04 kg de carbone cathodique par kg d'aluminium est typique.

Concernant la problématique des cathodes de carbone, il est connu que ces dernières doivent

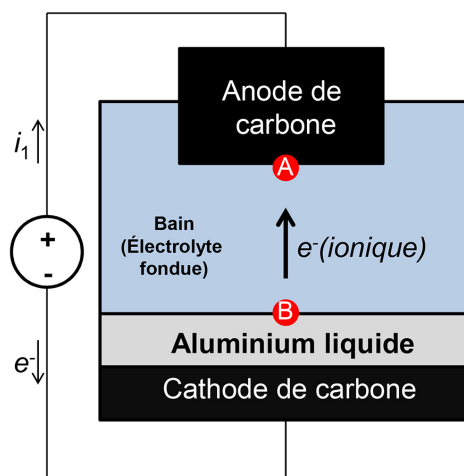


Figure 2.25 Représentation simplifiée d'une cellule d'électrolyse Hall-Héroult pour la production d'aluminium.

posséder une balance optimale des propriétés mécaniques (résistance au craquage et à la désintégration) et électriques (bonne conductivité électronique) [20]. En effet, des problèmes de nature thermique peuvent provoquer le développement de contraintes mécaniques pouvant mener à la cassure de la cathode et à la flottaison dans le bain de petits blocs de carbone. Ceci diminue grandement la durée de vie des cathodes (qui est normalement de 6 années) et peut causer des courts-circuits entre le bain métallique et l'électrode anodique. Pour la production des cathodes, une pâte de carbone constituée de matériaux de carbone de faible qualité (brais de charbon, brais pétrochimiques, cokes pétrochimiques, anthracite) est graphitée à très haute température (entre 2700 et 2900 °C) sur une durée de 1 mois. Lors d'un traitement en température, il est connu que la résistivité électrique diminue avec le développement de la structure tridimensionnelle graphitique [105] (voir Fig. 2.26). Pour cette raison, il est intéressant de graphiter la pâte de carbone à haute température pour minimiser cette résistivité. Cependant, les propriétés mécaniques des blocs graphités (comme par exemple le module de Young) sont moins élevées lorsqu'un bloc cathodique est graphité à haute température[106]. De plus, le processus de graphitation à très haute température est long et engendre donc des coûts importants de production. Pour cette raison, le modèle thermodynamique de la présente thèse pourrait être un outil de compréhension fiable pouvant supporter une optimisation d'ingénierie des paramètres du traitement de graphitation pour la production de meilleures électrodes cathodiques.

Pour les anodes de carbone, un phénomène important pour l'amélioration de la performance environnementale concerne l'effet de la tension d'électrolyse sur la consommation primaire

de carbone du procédé (plus spécifiquement, la notion de surtension anodique). Une analyse thermodynamique classique du procédé prédit que la réaction 2.4 (production de CO) serait largement dominante sur la réaction 2.3 (production de CO₂) [20, 107]. Cependant, en réalité, le produit majoritaire est le CO₂ pour des densités de courant de plus de $\sim 0.05 \text{ A cm}^{-2}$ [108]. Pour des plus basses densités de courant, le produit majoritaire est le CO. Puisque la densité de courant est proportionnelle à la tension de surface des anodes, il est raisonnable de supposer que la proportion CO₂/CO lors de l'électrolyse est proportionnelle à la tension de surface des anodes. Il a été proposé que cette dépendance serait liée à l'accumulation d'ions de type oxyde à la surface des anodes de carbone [20, 107]. Considérant que l'énergie de surface des anodes de carbone est fortement dépendante de leur nanostructure [56], ce phénomène de consommation par la production variable de CO ou de CO₂ devrait logiquement aussi posséder une dimension structurelle. Pour le moment, le modèle de Drossbach [109] est la seule approche disponible pour la prédiction de ce phénomène. Cependant, la capacité prédictive de ce modèle est pauvre. Ceci s'explique par le fait que le modèle de Drossbach se base sur l'hypothèse très approximative que le carbone ne joue aucun rôle dans la modification thermodynamique de l'équilibre des deux gaz carbonés produits par électrolyse. Cette hypothèse ne semble pas physiquement réaliste, car des mesures expérimentales [108, 109] démontrent que le type de carbone employé modifie substantiellement le ratio CO/CO₂ (sous des conditions d'électrolyse relativement similaires). Un modèle d'application, inspiré de la théorie de la graphitisation de la présente thèse, sera donc développé dans l'espoir de fournir une meilleure alternative au modèle de Drossbach.

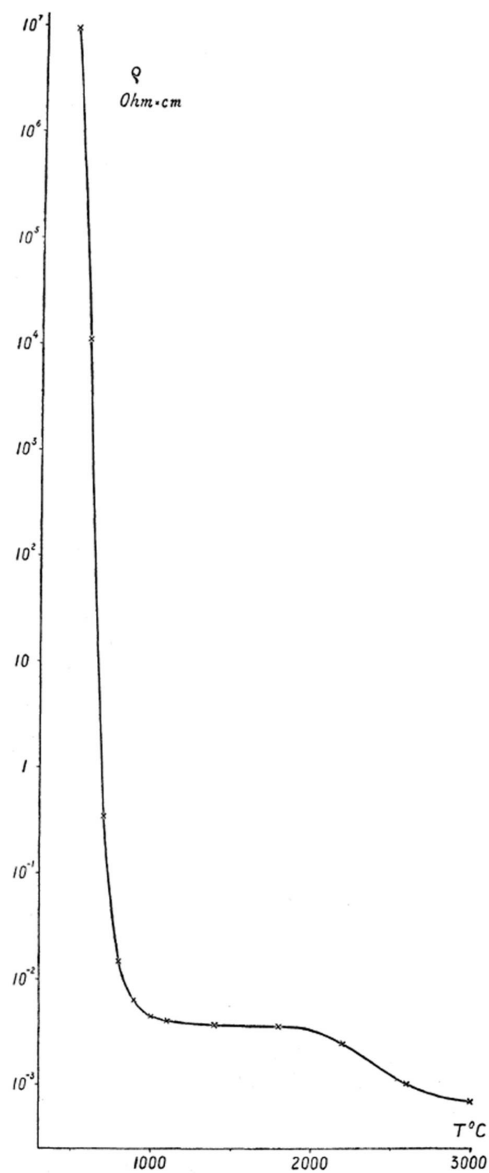


Figure 2.26 Évolution de la résistivité électrique d'un carbone graphitable suivant un traitement thermique de graphitisation à différentes températures. **Image tirée de [105]**

CHAPITRE 3 SYNTHÈSE ET ORGANISATION DE LA THÈSE

La Section 2.1 a présenté des aspects de trois importants modèles de graphitisation (Franklin, Oberlin et Harris). Ces modèles étant la source d’inspiration de cette thèse, il est pertinent d’en faire une brève synthèse des discussions pour introduire le fil conducteur scientifique ayant mené aux résultats de cette recherche doctorale. Les objectifs de la thèse seront ensuite définis. Finalement, la structure et l’organisation de la thèse seront données afin de mieux visualiser la stratégie de recherche ayant permis l’atteinte de ces derniers.

3.1 Synthèse de la revue de la littérature

De dire que la recherche sur la graphitisation et la structure des carbones graphitables est un sujet riche en littérature serait un euphémisme majeur. La revue de la présente thèse ne peut capturer qu’un faible échantillon de tous les travaux, scénarios et concepts ayant été proposés pour modéliser la graphitisation et la graphitabilité. Le but de cette synthèse est de présenter les propositions de certains auteurs d’importance dans le cadre de ce travail doctoral. Le modèle de Franklin a été choisi de par sa pertinence scientifique et historique. En effet, tous les modèles de graphitisation s’inspirent en partie des principes structurels de Franklin pour construire leur formalisme de graphitisation. Par exemple, presque tous les modèles acceptent le concept de cristallite graphénique de Franklin sous une forme ou une autre. Le modèle de Oberlin a été choisi, car ce dernier est celui ayant le plus perduré depuis sa conception. En effet, le fait que le modèle de Oberlin permette une corrélation empirique pour la compréhension de la graphitabilité n’a pas été égalé, à ce jour, par les autres modèles de graphitisation. Finalement, bien que moins connu que le modèle de Franklin et de Oberlin, le modèle de Harris est l’une des tentatives les plus crédibles pour la compréhension fondamentale du mécanisme de non-graphitisation. De plus, ce dernier modèle présente l’avantage considérable d’être compatible et complémentaire avec le modèle de Oberlin et de Franklin. La continuité de la recherche sur la graphitabilité est importante de par la nécessité de reconnaître la valeur des travaux passés.

Du modèle de Franklin, le principal concept à retenir dans le cadre de la présente thèse est celui de la cristallite graphénique. Cette dernière est définie comme l’unité de base de tout carbone graphitable et non-graphitable. Elle est visualisée comme un empilement de plans graphéniques. Ces cristallites sont caractérisées par un diamètre L_a et une hauteur d’empilement L_c . L’espacement entre les plans graphéniques est défini par la variable d_{002} . Pour un carbone graphitable typique suivant un traitement thermique à température variable, le

d_{002} mesuré est généralement inclus dans l'intervalle entre la valeur turbostratique (signifiant l'absence totale d'ordre tridimensionnel pour une paire de plans graphéniques) et la valeur graphitique parfaite (signifiant que l'alignement AB de Bernal [13] est atteint pour une paire de plans graphéniques). Cependant, localement, une paire de plans graphéniques ne peut posséder que deux valeurs d'espacement : la valeur graphitique ($d_{002,turbostratique} = 0.3354$ nm) ou la valeur turbostratique (en absence d'hétéroatomes, $d_{002,turbostratique} = 0.344$ nm). La mesure du d_{002} est donc une moyenne des espacements locaux et procure un indicateur statistique de la distribution des paires de plans turbostratiques et parfaitement graphitiques dans le matériau. En plus des cristallites, Franklin propose qu'il existe une certaine quantité de carbone non-organisé servant de matériau joint pour les cristallites graphéniques indépendantes. Franklin rapporte que si $L_a > 2.5$ nm, la probabilité de retrouver un atome de carbone non-organisé relatif à un atome de carbone dans une cristallite graphénique est négligeable. Franklin conclut que l'un des facteurs d'importance de la graphitabilité est l'orientation mutuelle des cristallites graphéniques. En effet, à haute température, la densification des particules de carbone non-organisé entraîne la coalescence des cristallites. Si ces dernières sont mal orientées, un défaut de joint ayant une haute énergie d'activation pour son processus guérison sera formé. Plus les cristallites sont mal orientées, plus l'énergie d'activation du défaut de joint sera grande. À un certain niveau d'orientation critique, le défaut de joint ne pourra être guéri et le matériau devient non-graphitable. Bien que ce mécanisme ait été reconnu comme étant incomplet pour décrire la graphitabilité, l'idée que l'orientation entre deux cristallites affecte l'énergie d'activation du défaut de joint formé sera importante dans le cadre de la présente thèse.

Du modèle de Oberlin, on retient pour la thèse le concept du LMO. Comme stipulé précédemment, le LMO est un volume d'espace regroupant un ensemble de cristallites graphéniques indépendantes mutuellement orientées. La principale conclusion de ce modèle est que la graphitabilité d'un carbone est corrélée à la taille moyenne des LMOs (cette dernière peut être visualisée comme le diamètre horizontal d'un ellipsoïde). Plus le LMO d'un carbone est grand, meilleure est sa graphitabilité. Oberlin formalise aussi les lignes des mécanismes impliqués lors du traitement thermique des carbones. Le premier mécanisme est la carbonisation primaire qui se termine autour de $500 - 550$ °C. La carbonisation primaire forme les cristallites graphéniques à partir d'un carbone rudimentaire donné et les organise en LMOs. À la fin de la carbonisation primaire, un matériau solide est obtenu (stade du semi-coke). Par la suite, la carbonisation secondaire débute. Lors de ce procédé, les hétéroatomes du matériau sont dégazées. Ceci entraîne une réorganisation importante de la nanostructure. Finalement, le matériau subit la polygonisation qui se manifeste par une densification importante du matériau ainsi que l'aplanissement progressif des plans graphéniques de la mésostructure

(phénomène de polygonisation). La carbonisation secondaire se termine lorsque le matériau débute sa polygonisation. Sur la base des travaux de plusieurs auteurs indépendants (Oberlin, Mrozowski, Fischbach, Hishiyama, Bayot), la température de polygonisation marquant la fin de la carbonisation secondaire est d'environ $2200 - 2300^{\circ}\text{C}$. La graphitisation formelle procède par la suite pour des températures au-dessus de la température de polygonisation. Le mécanisme de graphitisation est contrôlé cinétiquement par la consommation locale de défauts graphéniques intra-plan (par exemple, des lacunes singulières).

Du modèle de Harris, on retiendra principalement la notion que la non-graphitabilité d'un carbone est dépendante de la topologie des défauts graphéniques de la structure interne des plans de la mésostructure. Si la topologie présente un haut niveau de courbature, les défauts ne pourront guérir durant le traitement thermique. Comme stipulé plus haut, la graphitisation doit procéder par la guérison locale de défauts graphéniques. Si la totalité des défauts graphéniques est non-guérisable, le matériau de carbone ne possède pas de carburant pour propulser le mécanisme de graphitisation et par conséquent, le carbone est non-graphitable.

3.2 Objectifs de recherche

Le cœur de la présente recherche doctorale est le suivant :

Domaine de recherche : Science des matériaux

Sujet de recherche : Thermodynamique des matériaux de carbone

Question de recherche : Peut-on appliquer les principes généraux de la théorie des groupes de renormalisation pour la prédiction numérique de la graphitabilité de certains carbones graphitables et non-graphitables ?

Objectif principal : Développer une nouvelle théorie thermodynamique de la graphitisation dont la mathématisation permet la prédiction du spectre de graphitabilité en fonction de la composition chimique et de la structure d'un semi-coke.

Pour atteindre cet objectif de recherche tout en démontrant la valeur industrielle de la recherche doctorale discutée ici, les sous-objectifs suivants sont définis :

Objectifs secondaires (4) :

1. Proposer un scénario phénoménologique de graphitisation pour la compréhension qualitative des facteurs de dépendance de la graphitabilité.
2. Appliquer le scénario proposé de graphitisation pour le calcul de l'énergie libre des carbones graphitables à haute température.

3. Développer un formalisme mathématique pour la prédiction du d_{002} en fonction de la température de traitement thermique et valider ce dernier par une analyse comparative avec certains carbones graphitables et non-graphitables.
4. Appliquer les principes thermodynamiques de la présente théorie de graphitisation au développement d'un modèle électrothermodynamique pour la prédiction du ratio CO_2/CO d'un gaz primaire d'électrolyse lors de la production d'aluminium.

Un commentaire supplémentaire est fait ici pour justifier la pertinence de l'objectif secondaire 4 (modèle électrothermodynamique du CO_2/CO). Comme on peut le constater, cet objectif combine deux sujets de recherche distincts. Plus précisément, il porte sur *l'électrochimie de l'aluminium* et sur la *thermodynamique des matériaux de carbone*. La fonction de cet objectif est de démontrer clairement que les développements thermodynamiques de cette thèse sont de nature pluridisciplinaire et qu'ils ont un haut potentiel de résolution pour des problématiques industrielles complexes. Il est donc parfaitement justifié de l'inclure dans le cadre du présent travail afin d'illustrer comment certains aspects de cette théorie de la graphitisation peuvent être organiquement intégrés à des théories parallèles pour construire des approches combinées innovatrices.

3.3 Organisation de la thèse

Les chapitres à venir sont construits dans le but d'atteindre les objectifs de recherche de la Section 3.2. La présente thèse est bâtie sous le format d'une thèse par article. Chacun des sous-objectifs définis à la précédente section constitue un chapitre (et par conséquent, un article de la thèse). Un total de quatre articles compose le corps scientifique du document à l'étude (un article par sous-objectif).

Le Chapitre 4 présente le développement d'un modèle de transformation du second ordre et du scénario physique de graphitisation associé principalement inspiré des approches de Franklin et de Oberlin. Ce modèle se nomme le *second-order structural transformation model* (SOST). L'application de ce formalisme permet la reproduction de plusieurs fonctions du type $d_{002}(T_{HT})$, $\rho(T_{HT})$ et $\alpha(T_{HT})$ (où d_{002} est l'espacement interplanare, ρ est la conductivité électrique et α est la diffusivité thermique), et ce pour un total de 51 carbones graphitables et semi-graphitables.

Le Chapitre 5 présente le développement d'un modèle thermodynamique modifié pour le calcul de l'énergie de Gibbs des cristallites de coke. Dans l'essentiel, cette section présentera une correction à haute température du calcul de l'énergie libre par le précédent modèle des cristallites de coke et Ouzilleau *et al.* [56]. Cette correction est fondée sur les principes phé-

noménologiques du premier article de la thèse (Chapitre 4) pour le processus de graphitisation à température extrême.

Le Chapitre 6 présente le développement formel des détails de la nouvelle théorie thermodynamique de la graphitisation produite dans le cadre de ce projet doctoral. Cette théorie est fondée sur les principes du modèle SOST (Chapitre 4) et du modèle des cristallites de coke modifié (Chapitre 5). Cette théorie de graphitisation permet la prédiction théorique de la fonction $d_{002}(T_{HT})$ pour une variété de carbones graphitables, semi-graphitables et non-graphitables, une première en science du carbone. Ceci est possible grâce à l'approche innovatrice thermodynamique du présent travail. Une étude expérimentale est aussi présentée dans ce chapitre pour démontrer le lien fort entre cette nouvelle théorie de graphitisation et les modèles de Oberlin et de Harris.

Le Chapitre 7 présente le modèle électrothermodynamique pour le calcul du ratio CO_2/CO du gaz primaire d'électrolyse lors de la production d'aluminium. Important de noter, le gaz primaire est défini comme le gaz directement issu de la réduction entre l'alumine dissoute dans le bain électrolytique et l'anode de carbone à l'interface entre le bain et l'anode (Point A de la Figure 2.25). Ce chapitre démontrera comment il est possible de combiner certaines des notions conceptuelles sur le calcul de l'énergie de surface de la présente théorie de la graphitisation avec un développement thermodynamique électrochimique classique (le modèle électrothermodynamique) afin de proposer une nouvelle solution pour réduire les émissions de gaz à effet de serre du procédé d'électrolyse de l'aluminium.

CHAPITRE 4 ARTICLE 1 : THE GRAPHITIZATION TEMPERATURE THRESHOLD ANALYZED THROUGH A SECOND-ORDER STRUCTURAL TRANSFORMATION

Philippe Ouzilleau, Aïmen E. Gheribi and Patrice Chartrand

Published in Carbon volume 109, pages 896-908 August 20 2016

Abstract : How graphitic structures evolve from non-graphitic carbons, during heat treatment, is conceptually understood through the graphitization mechanisms of the turbostratic model. However, inadequacies exist, most notably concerning the temperature behaviour of the intercrystalline carbon material located between turbostratic crystallites. Previous thermodynamic calculations for idealized crystallites predicted a null surface energy near 2500-2600 K ; the experimental temperature range where sudden stiffness of graphenic layers occurs during graphitization. Interpreting this thermodynamic temperature as a critical parameter for intercrystalline carbon removal can accurately model the irreversible second-order structural transformation to long-range graphitic order. The present model is validated by the prediction of relevant experimental data such as strict graphitization degree (P_1), average interlayer spacing (d_{002}), electrical resistivity (ρ) and thermal diffusivity (α) for 51 graphitizable and semi-graphitizable carbons. For the calculation of d_{002} , a Nash-Sutcliffe coefficient of 0.99 was computed ; this is associated with near-ideal accuracy. A Bland-Altman analysis reveals that the predictive error for d_{002} calculations could be within an expected experimental uncertainty (0.5 pm) for more than 90 % of the data. The model is applicable to increasing heat treatment temperatures from 2000 to 3300 K.

4.1 Introduction

Present research on carbon materials has seen less focus on large-scale industrial applications compared to the interest following the early pioneering work of Franklin [46]. The arrival of sophisticated forms of carbon (e.g. graphene) could account for this evolution [58]. However, the industrial need for bulk carbon materials (e.g. coke) is larger than more specialized forms. For example, the needle coke demand in 2014 -for the sole production of steel by the electric arc furnace [110]- was approximately 1.5×10^6 t. Moreover, environmental concerns are pressing the need for innovative approaches for bulk carbon, due to the increase of impurities [17] in traditional feedstocks. A new research opportunity is revealed in recent findings related to graphene and computational models for graphene-like bulk carbons (e.g. models [60, 77] for

carbon/sulfur interactions in graphitic carbons).

Heat treatment of carbonaceous materials for graphitization purposes is one of the most fundamental processes in carbon engineering [12]. General aspects of experimental graphitization are extensively studied. The categorization of each step in the global mechanism has been discussed in previous work [9, 36, 39]. Theoretical models for the graphitization of carbon materials thus constitute the next logical step. However, difficulty in distinguishing the kinetic from non-kinetic transformations occurring during graphitization is a fundamental problem. For example, it is known experimentally that the graphitization behaviour of bulk carbons can be correlated with four general experimental factors :

- Maximal temperature of the heat treatment for the graphitization process (T_{HT}) [8, 12]
- Holding time at T_{HT} for the graphitization process [10, 12, 83]
- Mutual alignment of the turbostratic crystallites (consequence of primary carbonization) [8, 9, 41, 111]
- Nature of the cross-linking intercrystalline material between crystallites (consequence of primary carbonization) [8, 39, 41]

The structural factors (mutual alignment and cross-linking) for graphitizability are known to be a consequence of the initial carbon feedstock [36]. Naturally, these factors give a limited overview of graphitization, as other factors could be considered (e.g. impact of pressure, presence of catalytic elements). This assessment demonstrates the dependence of graphitization on kinetic (time-dependent) effects. However, a purely kinetic interpretation is not able to explain the occurrence of a temperature threshold for the graphitization process : this marks a clear change in many properties [5] of heat-treated carbonaceous materials. Thus the activation energy for graphitization jumps from ~ 550 to ~ 1100 kJ mol $^{-1}$, carbon plasticity occurs, rates of change in electrical and thermal resistivities reach a critical value, the sign of magnetoresistance changes and the Hall effect shows a maximum value. In this work, it will be shown that this temperature threshold can reasonably be viewed as a critical parameter in the development of a second-order model for the irreversible transformation of the carbon structure. To do so, a simplified phenomenological approach roughly similar to reversible second-order transitions will be developed under the global restriction of increasing T_{HT} . In the present discussion, reversible transitions and the present approach for the irreversible graphitization transformation remain two distinct concepts.

This paper is organized as follows. Section 4.2 will detail the concept of the structural transformation as applied to the general carbonization/graphitization processes. A brief comment will be made in Section 4.2 on the possible critical aspects of structural transformations in some non-graphitizable carbons for $T_{HT} > 2000$ °C. However, the focus of the paper will

remain on graphitizable carbons. A proposed interpretation of graphitization, inspired from previously presented thermodynamic models for the surface energies of graphitic crystallites [56, 112], will also be covered in this section. In Section 4.3, a simplified mathematical approach is applied to model the evolution of key graphitization-related experimental properties with T_{HT} as a second-order structural transformation. Section 4.4 will discuss limitations of the present model in regards to the physics of graphitization and reversible transitions. Section 4.5 will present future outlooks for the thermodynamics of graphitization.

4.2 Structural aspects and thermodynamics of graphitization

4.2.1 Overview of carbonization and graphitization

Extensive research [5, 12, 43] allowed characterization of the structural evolution of carbonaceous materials during progressive heat treatment. Two distinctive processes were identified from this work : carbonization and graphitization. Carbonization is itself divided in two main steps : primary carbonization and secondary carbonization.

Primary carbonization [5] begins with a softening due to thermal decomposition of organic matter containing carbon, hydrogen, sulfur, oxygen and nitrogen. This yields a gel-like structure composed of solid particles referred to as Basic Structural Units (BSU) dispersed in a more or less viscous, suspensive medium. BSUs can be visualized as stacks of 2-3 coronene-like molecules cross-linked by aliphatic chains and heteroatom-containing species. As the temperature approaches ~ 700 K, BSUs demix and Local Molecular Orientation (LMO) domains are formed. This primary carbonization step is called LMO occurrence and it describes the formation, in the suspensive medium, of clusters (LMOs) of mutually oriented BSUs. If the obtained LMO is akin a liquid crystal, the viscous body could also be described as a mesophase [5]. Higher temperatures cause solidification and compaction of the BSUs due to the breakage of aliphatic side-chains and simultaneous thermal decomposition of the viscous medium. Solidification is associated with the formation of cross-linking species. If the ratio of cross-linking heteroatoms (e.g. oxygen and sulfur) over hydrogen atoms of the precursor carbon material is relatively high (~ 0.1), at the LMO occurrence step, solidification occurs almost immediately above the LMO occurrence temperature. Smaller ratios will increase the solidification temperature relative to the LMO occurrence temperature. The tendency of these heteroatoms to form cross-linking functions between individual BSUs explains this behaviour. Primary carbonization proceeds up to 750-850 K ; the temperature at which all aliphatic compounds are removed and a brittle solid material is obtained (semicoke stage).

Primary carbonization yields a solid carbon material composed of relatively large polyaroma-

tic molecules mutually cross-linked by a solid medium composed of carbon functions containing heteroatoms [5]. This structural description can be represented as a network of coke crystallites ("idealized" turbostratic crystallites) as presented in Fig. 4.1. This idealized model is itself based on previous work on the turbostratic structure of non-graphitized carbons developed by Warren [113], Franklin [8], Oberlin [9] and many others [12, 41, 114, 115]. The turbostratic order is defined [12] as the absence of Bernal stacking in graphenic stacks of carbon (i.e. two-dimensional crystallographic order [36]).

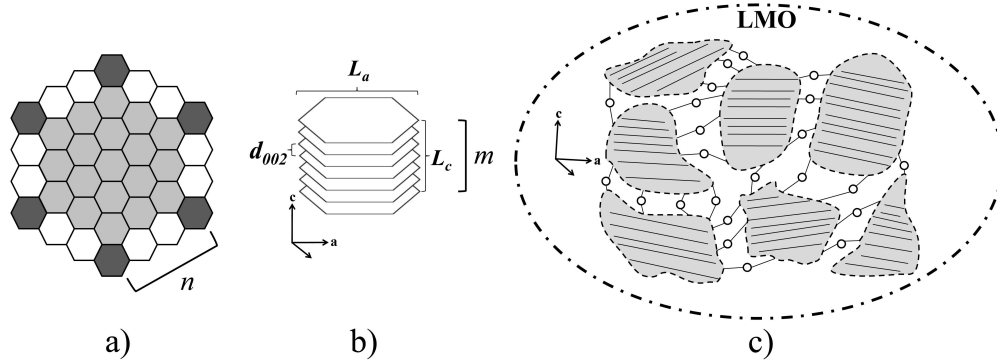


Figure 4.1 Idealized model for turbostratic carbonaceous matter adapted from Ouzilleau [56] : a) Idealized hexagonal structure with $n = 4$ containing "armchair" sites (dark gray), "zigzag" sites (white) and bulk sites (light gray) ; b) Idealized coke crystallites ; c) Turbostratic model for a cluster (LMO) of independent and mutually oriented coke crystallites (light gray) with cross-linking intercrystalline domains (white circles).

In Fig. 4.1, n is defined as a function of L_a (crystallite diameter), m as a function of L_c (stack height) and d_{002} as the mean interlayer spacing between two hexagonal planes. Figures 4.1a and 4.1b are adapted from a previous work [56] on the idealized structure of coke crystallites and extended to include the structural impact of turbostratic order (Fig. 4.1c). Fig. 4.1c is derived from the concept of Local Molecular Orientation (LMO) proposed by Oberlin [5]. The larger the average extent of the LMOs following primary carbonization, the more oriented the crystallites are on average in the overall material (which is itself composed of multiple non-oriented LMOs). Carbon materials with larger LMO sizes (i.e. higher average degree of mutual alignment for the crystallites [111]) have better graphitizability than those with smaller LMO sizes [5, 8]. It is not possible to anneal defects at the boundary of LMOs because of the severe degree of misorientation in these regions [1]. In graphitizable carbons, the contribution of LMO boundaries to the average Gibbs of carbon in coke crystallites is assumed to be less important than the contribution of crystallite surface energies due to the larger extent of the LMOs in these carbons.

Important to note, the total number of atoms in cross-linking intercrystalline domains (identified as white circles in Fig. 4.1) relative to the total number of atoms in the overall carbon material has been reported [8] as "becoming too small to be measured" for crystallite diameters (L_a) exceeding 2.5 nm. Such a diameter is typical for graphitizable carbons [8, 41, 59] when $T_{HT} > 1273$ K. If the thermodynamic contribution of intercrystalline matter on the average surface energy can be neglected (i.e. negligible amount of intercrystalline atoms), the prismatic surfaces of coke crystallites (surface normal to the a direction in Fig. 4.1b) are treated as "effective" free surfaces for the average Gibbs energy of carbon in coke crystallites. However, a small yet persistent amount of intercrystalline cross-linked matter will remain up to graphitization temperatures to maintain the presence of empty voids between crystallites [114].

Secondary carbonization [5] is associated with the release of aromatic hydrogen near 800-1000 K (release of hydrogen atoms initially bonded to the prismatic surfaces of coke crystallites). Thermal decomposition of aromatic carbon/hydrogen bonds and gas release of heteroatoms improve the ordering of the turbostratic structure, as C-C intercrystalline bonds are partially removed by chemical reactions involving the formation of gaseous species. Secondary carbonization continues up to ~ 2300 K and is associated with the progressive removal of the remaining heteroatoms. This process yields a "pure" carbon material. In a LMO, heteroatom-related cross-linking formed at the semicoke stage is progressively removed during secondary carbonization. Cross-linking C-C bonds formed at the semicoke stage and persistent throughout secondary carbonization are removed only at the graphitization stage ($T_{HT} > 2300$ K). To remove the distortions caused by this persistent cross-linking, these C-C bonds must first be removed through graphitization heat treatment. Following this compulsory step, additional energy is required in order to anneal the misorientations between the crystallites. The turbostratic order obtained from primary carbonization is not significantly affected by secondary carbonization.

Graphitization proceeds between 2300 K and 3000 K, transforming the disordered turbostratic structure into a three-dimensional graphitic structure (rigorous [12] definition of graphitization). The final graphitic order will be a consequence of the extent of the LMOs following primary carbonization, which is linked [8] to the presence of cross-linking heteroatoms in the initial feedstock.

4.2.2 Relation between previous thermodynamic models and graphitization

Due to the surface energy of the chosen representation of the turbostratic structure (Figure 4.1), the Gibbs energy of carbon in coke crystallites is expected to be more positive than the

Gibbs energy of carbon in graphite. Thus, coke crystallites are less stable than graphite. Also, structural anisotropy contributes dominantly to the total surface energy from the prismatic surface rather than the basal surfaces (surface normal to the c direction in Fig 4.1b). Abrahamson [112] and Ouzilleau [56] presented, respectively, thermodynamic calculations for the Gibbs energy of the basal and prismatic surfaces of coke crystallites. More specifically, Ouzilleau's model calculated the enthalpy and the entropy contributions to the Gibbs prismatic surface energy as given by Equations 4.1-4.3 :

$$g_{a-surface} = h_{a-surface} - T \cdot s_{a-surface} \quad (4.1)$$

$$h_{a-surface} = h_{cc} - h_{graphite} \quad (4.2)$$

$$s_{a-surface} = s_{cc} - s_{graphite} \quad (4.3)$$

In Equations 4.1-4.3, $g_{a-surface}$ is the surface Gibbs energy of a coke crystallite prismatic surface (kJ mol^{-1} of carbon), $h_{a-surface}$ is the prismatic enthalpy contribution (kJ mol^{-1} of carbon), $s_{a-surface}$ is the prismatic entropy contribution ($\text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ of carbon), h_{cc} (kJ mol^{-1} of carbon) and s_{cc} ($\text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ of carbon) are respectively the relative enthalpy and absolute entropy of one mole of carbon in a coke crystallite calculated from the model of Ouzilleau [56]. $h_{graphite}$ (kJ mol^{-1} of carbon) and $s_{graphite}$ ($\text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ of carbon) are respectively the relative enthalpy and absolute entropy of graphite taken from a previous work [116]. h_{cc} and s_{cc} are dependent on the proportion of prismatic surface carbon atoms over the total number of carbon atoms in a coke crystallite. For this reason, h_{cc} and s_{cc} are a function of the crystallite diameter L_a (Fig. 4.1b) [56].

A peculiar situation arises from the model of Ouzilleau [56] in the range of graphitization temperatures. At $\sim 2600 \text{ K}$, the prismatic surface Gibbs energy of a coke crystallite in a turbostratic order $g_{a-surface}$ is predicted to be null ($g_{a-surface} = 0$). Fig. 4.2 presents the result of these calculations. This result could be interpreted as a critical stability change for prismatic surface defects in turbostratic carbon. This prediction is independent of crystallite size L_a and thus is applicable to both nanometric and infinite-size coke crystallites. For this reason, the prediction of null surface energy is not affected by the relative uncertainty when associating measurements of L_a and crystallite diameters [40].

Coincidentally, in his work on the surface energy of graphite, Abrahamson [112] also predicted a null value ($g_{c-surface} = 0$) for the basal surface Gibbs energy of graphitic planar structures at

~ 2500 K. Combining these two predictions would suggest that the total Gibbs surface energy of coke crystallites in the turbostratic order is null for a temperature located between 2500 and 2600 K (this predicted temperature will now be referred to as $T_c^{g_{surface}}$). Ouzilleau [56] and Abrahamson [112] attempted to provide an interpretation for this prediction. However, a realistic interpretation of this result with respect to the high temperature graphitization process has not yet been found. Without a proper interpretation, it is not possible to correct the thermodynamic models of Ouzilleau and Abrahamson for the average Gibbs energy of turbostratic carbon in the graphitization temperature range ($T_{HT} > 2300$ K). The present paper will aim to propose a valid interpretation.

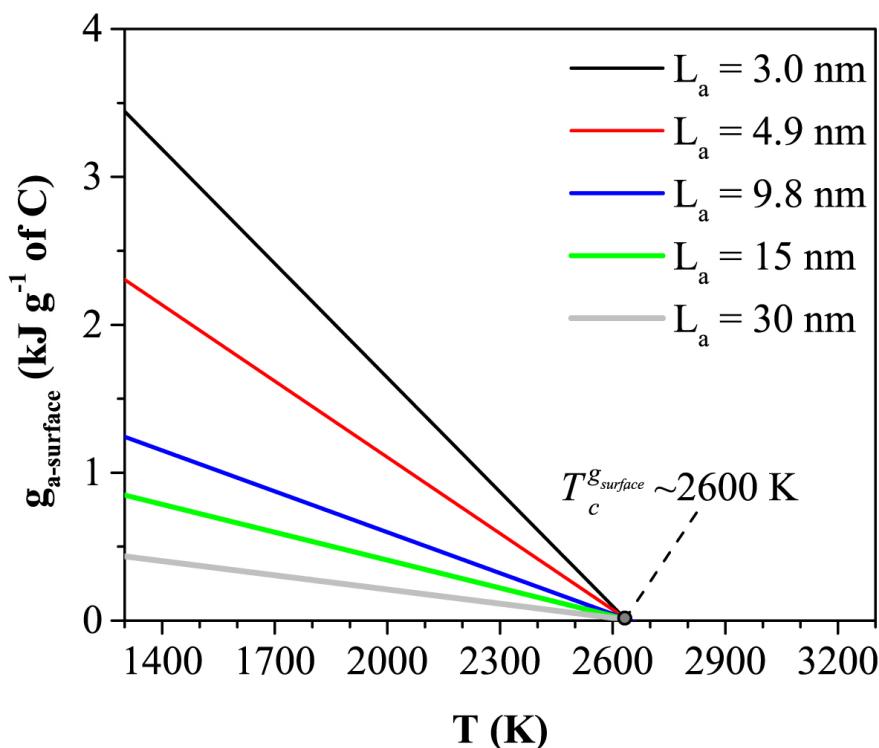


Figure 4.2 Prismatic surface Gibbs energy of a coke crystallite ($g_{a-surface}$) per gram of total carbon (surface and bulk atoms) calculated from the model of Ouzilleau for crystallite diameters L_a .

4.2.3 A temperature threshold for "true" graphitization

Fair [10] was one of the first to report on a "particularly striking result" concerning the behaviour of graphitizable carbons following heat treatment. He derived, from his experimental data, the rate of change of the mean interlayer spacing d_{002} with heat treatment temperature, $d(d_{002})/dT_{HT}$. Low rates of change were calculated below 2000°C (2273 K), but these rates

started to increase above 2000 °C (2273 K), reaching a maximal value at ~ 2350 °C (~ 2600 K). They then decreased at higher temperatures. Fair reported that this temperature of maximal rate is found in most graphitizable carbons and that it is also found in other structure-related physical properties affected by graphitization such as the electrical resistivity. Other experimental work [6, 7, 46, 71, 72, 117–123] is in agreement with Fair’s hypothesis concerning the existence of an inflection temperature associated to a maximal value of $d(d_{002})/dT_{HT}$ near 2500–2600 K when heat treating graphitizable carbons (using various heating rate and isochronal holding time). As d_{002} is often referred [124] to as the most reliable source of information on the evolution of graphitization, this common temperature for a maximal value of $d(d_{002})/dT_{HT}$ during the irreversible structural transformation is significant. Fair thus associated the maximal value of $d(d_{002})/dT_{HT}$ with the occurrence of some intrinsic modifications in the carbon structure. The heat treatment temperature for the maximal rate of Fair will be referred to as $T_c^{threshold}$.

The extensive review of Oberlin [5] on carbonization and graphitization reported a behaviour of d_{002} in agreement with the results of Fair. Graphitization proceeds above 2000 °C (2273 K) with an initial abrupt decrease of d_{002} up to an inflection heat treatment temperature of ~ 2200 – 2300 °C (~ 2500 – 2600 K). Above this inflection temperature, the rate of change of d_{002} starts to decrease as d_{002} attains its final value. Oberlin associated this evolution of d_{002} with the development of the three-dimensional graphitic structure from the initial turbostratic structure. Oberlin adds that the inflection temperature of 2500–2600 K is related to the polygonization (sudden stiffness of the layers inside an LMO) of the graphitizable carbon material [39]. This polygonization transforms [5] the prior turbostratic structure (Fig. 4.1c) into a structure with no smooth curvature between the flat lamellae because of the removal of cross-linking atoms. It is proposed that the polygonization temperature of Oberlin is related directly to $T_c^{threshold}$.

Clarification on the physical interpretation of $T_c^{threshold}$ comes from Dresselhaus [125–127], who identified two distinct temperature ranges (above and below $T_c^{threshold}$) for the annealing behaviour (i.e. graphitization) of ion-damaged graphite. Below 2300 °C (~ 2600 K), heat treatment yielded a turbostratic material, i.e., no true graphitic correlation for the stacking of layers in a BSU. Above 2300 °C (~ 2600 K), a graphitic structure is developed (formation of true stacking order in the c -axis direction). Dresselhaus [125] adds that for $T \leq 2300$ °C (~ 2600 K), annealing proceeds mostly by removal of interstitial atoms (atoms located between graphenic layers). Additional work [71, 128, 129] on the graphitization of different carbon materials, studied by Raman spectroscopy, reinforced Dresselhaus’s claim of $T_c^{threshold}$ being the onset temperature for true long-range graphitic order (also referred to as the development of triperiodic ordering [40, 71, 128]).

Other key work identified $T_c^{threshold}$ as a component/key parameter of graphitization [5, 59, 64, 65, 67, 130–132]. For example, from his review/work on the heat treatment of highly oriented Kapton graphite films, Inagaki [130] reported that the stacking of carbon layers is turbostratic below 2200 °C (~ 2500 K) and partially graphitic above 2300 °C (~ 2600 K). He also reports [130] that a heat treatment above 2300 °C (~ 2600 K) produces a large grain-like texture, similar to polygonization [5], in the carbon film. The turbostratic/graphitic transformation temperature in highly oriented carbon materials is in agreement with Franklin's work [8] on the graphitization of highly oriented anthracites. Additional evidence of $T_c^{threshold}$ includes : (1) the disappearance of Moiré fringes above 2340 °C (~ 2600 K) in thin carbon films [59], (2) the significant change near 2200-2300 °C (~ 2500 -2600 K) in the elastic/plastic behaviour of graphitizable carbons [5, 131], (3) the maximum in the mean diamagnetic susceptibility of graphitizable pyrolytic carbons heat treated at 2250 °C (~ 2550 K) [132] and (4) the change from negative magnetoresistance to positive magnetoresistance for various graphitizable carbons [64, 65, 67] heat treated at $T \geq 2300$ °C (~ 2600 K). On the topic of magnetoresistance, the change from negative to positive values has been interpreted [67, 117] in the past as a crossover transition temperature from a dominant two-dimensional turbostratic order to a true three-dimensional graphitic order.

4.2.4 Proposed convergence of evidence for graphitization critical temperatures, $T_c^{g_{surface}}$ and $T_c^{threshold}$

It is suggested that $T_c^{threshold}$ for the onset of true graphitization is of the same origin as the temperature $T_c^{g_{surface}}$ calculated by Ouzilleau [56] and Abrahamson [112] for a null global surface energy in coke crystallites near 2500-2600 K. For this reason, both temperatures will now be referred to as the critical temperature T_c :

$$T_c = T_c^{g_{surface}} = T_c^{threshold} \quad (4.4)$$

The common link between $T_c^{g_{surface}}$ and $T_c^{threshold}$ lies in the behaviour of cross-linking intercrystalline molecules between coke crystallites. As previously stated in Section 4.2.1, for $T_{HT} \geq 2300$ K, the intercrystalline material is assumed to be composed of $\sim 100\%$ carbon and serves as grain boundaries for the independent coke crystallites. Below T_c , the intercrystalline carbon material is bonded to the prismatic surfaces of coke crystallites through the formation of C-C bonds. This is a consequence of the prismatic surface Gibbs energy of coke crystallites (C-C bonds are formed to lower the prismatic surface positive Gibbs energy). Consequently, it is proposed that a positive surface Gibbs energy acts as a free energy "bar-

rier" for the formation of free prismatic surfaces. For temperatures progressively approaching T_c , the increasing contribution of the entropy term to the free energy weakens this barrier. This causes the removal of those C-C bonds, resulting in the progressive dissipation of the intercrystalline material by diffusion or other kinetic mechanisms. For $T_{HT} = T_c$, a null free energy barrier is obtained which coincides with the ultimate removal of intercrystalline carbon atoms. The removal of intercrystalline matter results in the progressive merging of coke crystallites inside a given LMO. A long-range graphitic order can then develop for $T_{HT} > T_c$, as presented in Fig. 4.3, by the removal of defects inside the LMO grain. Development of short-range graphitic order may proceed as the intercrystalline material is removed ($T_{HT} < T_c$). Above T_c , if the average LMOs are sufficiently large, long-range graphitic order can occur by different mechanisms, which could be linked [5] to the self diffusion of defects. Therefore, T_c is proposed as the critical temperature for the ultimate removal of the intercrystalline material.

Graphitization (i.e. development of three dimensional ordering) is described [39] as a statistically homogeneous process. Thus, the irreversible transformation (turbostratic to graphitic) is reasonably assumed in this work to be progressive with T_{HT} (similar to a second-order process). The irreversible structural evolution begins with small changes with T_{HT} for a heat treatment below T_c ($T_{HT} \sim 2273$ K), reaching a maximal rate of change at $T_{HT} = T_c$. It subsequently diminishes for T_{HT} above T_c . To demonstrate the proposed scenario, Section 4.3 will develop a second-order model for the irreversible graphitization process, incorporating the thermodynamic temperature T_c as a fundamental critical parameter. This approach is similar to the development of second-order models for reversible thermodynamic transitions, but some caution must be considered when comparing the two concepts (Section 4.4). This graphitization model will be applied to key structural properties (e.g. d_{002}) to rigorously validate the present work.

4.2.5 The case of non-graphitizable carbons

As non-graphitizable carbons are often considered to be composed of the same crystallites [8] as graphitizable carbons but with strong mutual disorientation (other representations [11]) are possible), T_c may also have an effect during heat treatment of non-graphitizable carbons. A discontinuity in the structural evolution during heat treatment may occur near T_c (2550 ± 50 K) in both cases. However, the physical manifestation of T_c should be different in the case of non-graphitizable carbons as they do not graphitize. However, an argument could be made that the removal of intercrystalline matter (fundamental consequence of T_c) could proceed in non-graphitizing carbons without the development of long-range graphitic order.

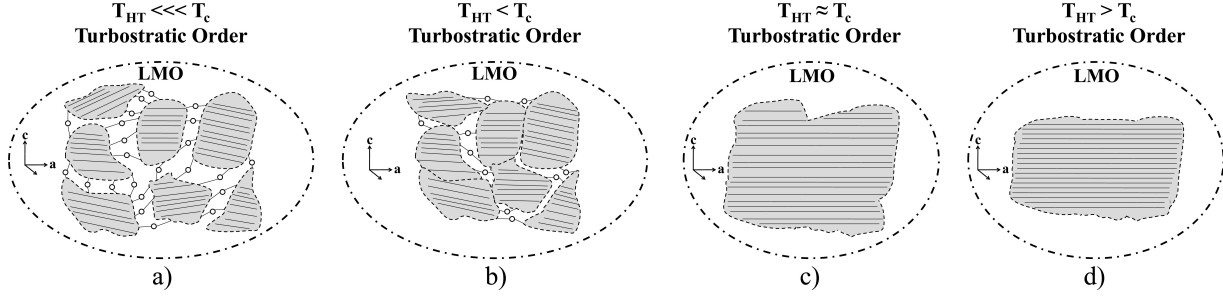


Figure 4.3 Structural transformation occurring with graphitization heat treatment represented by the removal of the cross-linking intercrystalline material (white circles) between coke crystallites (light gray) and subsequent onset of long-range graphitic order : a) Below T_c , turbostratic structure ; b) Below T_c , turbostratic structure, progressive removal of intercrystalline matter c) Near T_c , critical region ; d) Above T_c , graphitic structure.

It is beyond the scope of the present work to provide an extensive review of non-graphitizable carbons. However, two possible effects of T_c are briefly discussed here : two-phase (or three-phase) graphitization and high temperature treatment of glassy carbons.

Early on, Franklin [8] reported the phenomena of two-phase or three-phase graphitization occurring suddenly at 2000 – 3000 °C during the heat treatment of non-graphitizable carbons. Two-phase or three-phase graphitization is defined [8, 133] as the sudden appearance, during heat treatment of a non-graphitizable carbon, of a minor amount of highly graphitized (two-phase) carbon or of highly graphitized and semi-graphitized carbon (three-phase). A key consideration [133] is that the total amount of graphitized and semi-graphitized carbon remains constant up to 3000 °C. Oberlin [133] showed that this sudden phenomena occurred specifically above 2200 °C (2473 K) and that it was most probably a consequence [133, 134] of the breaking of lateral bonds between crystallites. In agreement with Oberlin, Honda [135] also identified the onset of two-phase (or three-phase) graphitization in samples heat treated between 2200 °C (2473 K) and 2400 °C (2673 K). Loebner [136] also studied two-phase graphitization of a non-graphitizable carbon (e.g. phenol-benzaldehyde). From 1400 °C (1673 K) to 2300 °C (2573 K), a relatively important amount of a "soft" phase (13 %) is progressively formed in the carbon material. This "soft" phase begins to graphitize at about ~2200 °C (~2500 K). Interestingly, Loebner also associates this critical temperature with a change in electrical resistivity similar to the results presented in Section 4.3.3. Finally, in his assessment of the heat treatment of non-graphitizable carbons, Emmerich [41] also identified a critical temperature (~ 2650 K) at which the fraction of non-organized carbon (considered here as intercrystalline carbon) becomes small enough to allow significant growth of the crystallite

diameter. Concerning the topic of multi-phase graphitization, it should be said that the non-homogeneous chemical composition of the precursors could explain the experimental results rather than some critical physical phenomena. However, Franklin [8] stated that multi-phase graphitization did not appear to be caused by chemical heterogeneity due to its observation in various types of non-graphitizable carbons (including the pure saccharose coke of Oberlin [133]).

In their work on the "graphitization" of glassy carbon (a type of non-graphitizing carbon), Saxena and Bragg [137] report a marked discontinuity in the evolution of the structure with heat treatment temperature above 2300 °C (2573 K). Between 1500 °C (1773 K) and 2300 °C (2573 K), the sample of Saxena exhibits a near-constant d_{002} of 0.344 nm. Above 2300 °C (2573 K), d_{002} begins to slowly diminish with temperature and attain a final value of 0.34 nm at 2700 °C (2973 K). In a subsequent study [138], Bragg further reported that, for an heat treatment temperature greater than 2200 °C (2473 K), the electrical conductivity of a glassy carbon changed from a quasi one-dimensional transport behaviour to a higher dimension behaviour. Saxena associated this change above 2200 °C (2473 K) with a modification of the structure in the sample detectable through the production of coherent lattice images. In agreement with the work of Saxena, Fischbach [12] also identified a change in the evolution of the structure of glassy carbon near T_c , although of a different nature. Between 1500 °C (1773 K) and 2300 °C (2573 K), Fischbach reported a strong decrease in d_{002} from 0.350 nm to 0.343 nm. Above 2300 °C (2573 K), the d_{002} diminishes with temperature to a final value of 0.341 nm at 3200 °C (3473 K). Fischbach [70] also identified a sudden increase in the total diamagnetic susceptibility of glassy carbon for a heat treatment temperature above 2200 °C (2473 K). These experimental findings could be related to T_c . However, the topic of non-graphitizable carbons will not be developed further as the present paper focuses on graphitizable carbons.

4.3 Second-order structural transformation (SOST) model for graphitization

4.3.1 Description of the model and methodology

The present model is based on the division of a graphitization process into two temperature ranges, which provides an interpretation for the second-order structural transformation (SOST) model. For this purpose, T_i is defined as the temperature onset of graphitization (end of secondary carbonization). According to Oberlin [5] and Marsh [45], T_i should be in the 2000-2300 K temperature range.

a. T_{HT} from T_i to T_c (~ 2550 K)

The material is assumed to contain negligible amounts of impurities following the secondary carbonization process (pure carbon state). The structure is turbostratic (Fig. 4.3a). From T_i to T_c , heat treatment will progressively remove cross-linking C-C bonds between coke crystallites, thus causing the removal of intercrystalline matter. No long-range graphitic order is able to develop due to the presence of cross-linking between crystallites. Once all intercrystalline material has been removed, the neighbouring crystallites are no longer independent.

b. T_{HT} from T_c (~ 2550 K) to 3300 K

All significant cross-linking material has been removed from the surface of coke crystallites. Near T_c , the structure is similar to that represented in Fig. 4.3c (critical region). The material is now best described as a granular structure (surrounded by the boundaries of the initial LMO). Further heat treatment will develop true long-range graphitic order (Fig. 4.3d). This behaviour is assumed to proceed up to the very high temperature of 3300 K. Above 3300 K, carbon volatilization may interfere with graphitization [5]. The effect of carbon volatilization on graphitization is beyond the scope of the present paper.

This proposed mechanism for graphitization centered around a critical temperature T_c of ~ 2550 K is inspired from a similar mechanism [139, 140] proposed by Gasparoux and Prost. Based on their experiment on the magnetic susceptibility of a graphitized pyrocarbon, they identified a critical temperature of 2300°C (~ 2600 K) which marked a change in graphitization behaviour related to crystallite surface bonds. This previously proposed mechanism is further developed and reinforced by the thermodynamic and experimental background presented in Section 4.2.2 including the works of Oberlin [5] and Dresselhaus [125]. To validate this conceptualization of the graphitization process, a SOST model is developed for the simultaneous prediction of four recognized graphitization properties. To account for the "dual" nature of graphitization, the SOST model will incorporate thermodynamic and process-dependent parameters. Interpreted with care, the present model provides a compromise between mathematical simplicity and physical description of T_c . The methodology is presented in this section for the parameter P_1 (strict [39] degree of graphitization obtained by the modulation of the 11 band) and d_{002} . P_1 represents [36] the probability of finding a pair of graphenic layers in a crystallite having the graphite AB sequence and an interlayer spacing of 0.3354 nm. The data of Maire [123] concerning the graphitization of polyvinyl chloride will serve as initial validation of the method.

Eq. 4.5 gives the rate of change of P_1 for a change in heat treatment temperature dT_{HT}

during the assumed second-order transformation :

$$\frac{d(P_1)}{dT_{HT}} = \theta_{P_1} \left(\left| \frac{T_{HT}}{T_c} - 1 \right|^\beta - \gamma \right) \quad (4.5)$$

In Eq. 4.5, T_{HT} is the heat treatment temperature, T_c is the critical temperature defined in Section 4.2.4 (~ 2550 K) and β is the critical exponent for the second-order transformation. It is important to note that T_{HT} is not a temperature in the sense of a thermodynamic state variable. Indeed, T_{HT} describes the irreversible graphitization process. A value of -0.2 is selected for β , which is typical [141] of a Heisenberg-type critical transition (alike to the present second-order transformation) with three degrees of freedom (graphitization is viewed here as the appearance of three dimensional ordering in the carbon structure). θ_{P_1} is an adjustable parameter which represents process-dependent contributions to graphitizability (e.g. LMO extent). Another effect which θ_{P_1} could implicitly account for is the contribution of longer holding times at T_{HT} (when comparing isochronal processes) to increase the final extent of graphitization. However, the T_{HT} holding time [142] does not limit graphitizability to the same level as the average extent of the LMOs (which remains the definitive [5] process-dependent factor). Eq. 4.5 and other similar mathematical approaches (Equations 4.8, 4.11 and 4.12) are simplified phenomenological descriptions developed to demonstrate the singular nature of T_c in many graphitization properties. Thus, they provide a limited description of graphitization and should only be viewed as a proof of concept for T_c .

The value of θ_{P_1} is specific to each type of coke heat treated with a specific experimental procedure. The key predictive aspect of θ_{P_1} is that *similar graphitizable carbon materials heat treated under comparable conditions should possess a similar (if not identical) value for their θ_{P_1} parameters (similar reasoning for other properties e.g. d_{002})*. This claim will be validated in Section 4.3.2 with extensive support from d_{002} data. The last parameter is γ , Eq. 4.6 :

$$\gamma = \frac{T_l}{T_h} = 0.8 \sim \frac{2300 \text{ K}}{2900 \text{ K}} \quad (4.6)$$

In Eq. 4.6, T_l is the temperature at which $d(P_1)/dT_{HT}$ changes from quasi-linear to non-linear behaviour (~ 2300 K) and T_h is the temperature at which the same rate of change returns to quasi-linear behaviour (~ 2900 K), as illustrated in Fig. 4.4. For all graphitizable and semi-graphitizable carbon materials and for all studied properties, the parameters β and γ are found to be universal critical parameters in our model. A semi-graphitizable carbon is defined as a material where some degree of long-range graphitic order is obtained following heat treatment. T_c is in the 2500-2600 K temperature range. Only the parameter θ is dependent

on the type of carbonaceous matter, the heat treatment procedure and the nature of the predicted graphitization property (e.g. P_1 , d_{002} , ρ and α). Fig. 4.4 presents the calculation of Eq. 4.5 between $T_{HT} = T_i = 2050$ K and $T_{HT} = 3300$ K, a broader graphitization temperature range in which the parameter θ_{P_1} was selected to best reproduce the data of Maire [123].

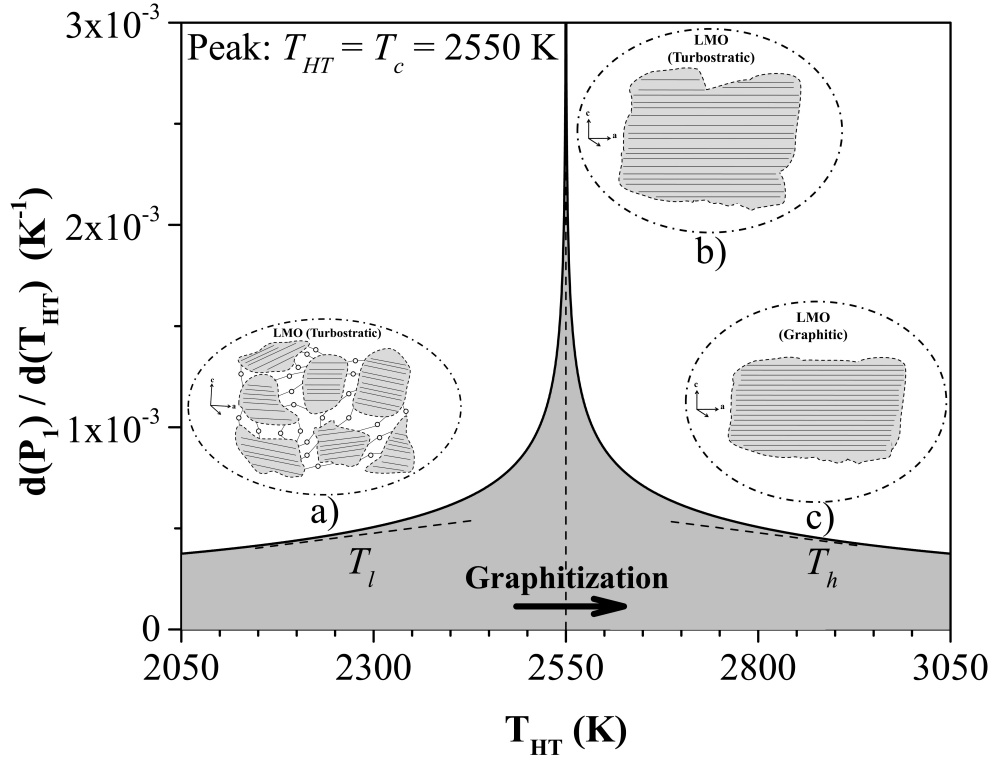


Figure 4.4 Rate of change of the strict degree of graphitization P_1 (Data from Maire [123]) with temperature T for the irreversible structural graphitization transformation calculated by Eq. 4.5. Figures a) (turbostratic order), b) (critical region) and c) (true graphitic order) provide an overview of the structural transition as previously presented in Fig. 4.3. T_l and T_h are the temperatures where $d(P_1)/dT_{HT}$ changes from/to a quasi-linear behaviour. Arrow represents the irreversible nature of the graphitization process which is a global restriction of the SOST.

Integrating Eq. 4.5 between T_i (selected as 2050 K in Fig. 4.4) and 3300 K will allow the calculation of P_1 at any temperature between T_i and 3300 K. Eq. 4.7 calculates the area under the curve (gray area in Fig. 4.4) to obtain this quantity.

$$\frac{P_1(T_{HT}) - P_1(T_i)}{\theta_{P_1}} = \int_{T_i}^{T_{HT}} \left(\left| \frac{T_{HT}}{T_c} - 1 \right|^\beta - \gamma \right) dT_{HT} \quad (4.7)$$

In Eq. 4.7, $P_1(T_{HT})$ and $P_1(T_i)$ are respectively the values of the strict degree of graphitization at given T_{HT} and T_i . $P_1(T_i)$ is selected, within experimental error, from experimental data

near T_i . In this work, $P_1(T_i)$ is not viewed as a graphitization parameter, as it is a consequence of structural changes occurring during primary and secondary carbonization. Results of the model are compared to experimental data in Fig. 4.5. The parameters are given in Table 4.1.

With a similar second-order model, experimental average interlayer spacing measurements (d_{002}) may be reproduced. Eq. 4.8 serves as the basis for the calculations of the rate of change of d_{002} with T_{HT} . Eq. 4.8 is based on the same parameters as Eq. 4.5 but it is modified to account for the phenomenological difference between d_{002} ("decreases" with T_{HT}) and P_1 ("increase" with T_{HT}). Comparing Equations 4.5 and 4.8, the numerical values of the θ parameters (presented in Tables 4.1 and 4.2) are of opposite sign as P_1 is "increasing" with T_{HT} while d_{002} is "decreasing" with T_{HT} . The value of the γ parameter in Eq. 4.5 is changed to γ^{-1} in Eq. 4.8 as the change from/to quasi-linearity occurs with an "opposite" behaviour when comparing P_1 ("exponential increase" at $T_{HT} = T_l$) and d_{002} ("exponential decrease" at $T_{HT} = T_l$). This reasoning also applies for the modelling of the effect of T_{HT} on the electrical resistivity (Eq. 4.11 in Section 4.3.3) and thermal diffusivity (Eq. 4.12 in Section 4.3.4) of graphitizable carbons. Integration of Eq. 4.8 is similar to that for P_1 .

$$\frac{d\left(\frac{d_{002}}{d_{002,graphite}}\right)}{dT_{HT}} = \theta_{d_{002}} \left(\left| \frac{T_{HT}}{T_c} - 1 \right|^\beta - \gamma^{-1} \right) \quad (4.8)$$

In Eq. 4.8, the parameters β , T_c and γ are identical to those in Eq. 4.5 because they are assumed to be universal parameters in our model. $\theta_{d_{002}}$ serves the same purpose as θ_{P_1} in Eq. 4.5 but for the average interlayer spacing. $d_{002,graphite}$ is the reported [46] value in a graphite structure ($d_{002,graphite} = 0.3354 \text{ nm}$). Comparison between the model results and the experimental data of Maire is also shown in Fig. 4.5 together with the results for P_1 . Parameters associated to the results are given in Table 4.2.

From Fig. 4.5, it can be reasonably stated that both P_1 and d_{002} are well represented by the present model. However, more data are required to prove the validity for a greater variety of graphitizable carbon materials. For this reason, Section 4.3.2 will extend this d_{002} analysis to 45 graphitizable carbons (for a total of 243 d_{002} experimental points) from reported literature data.

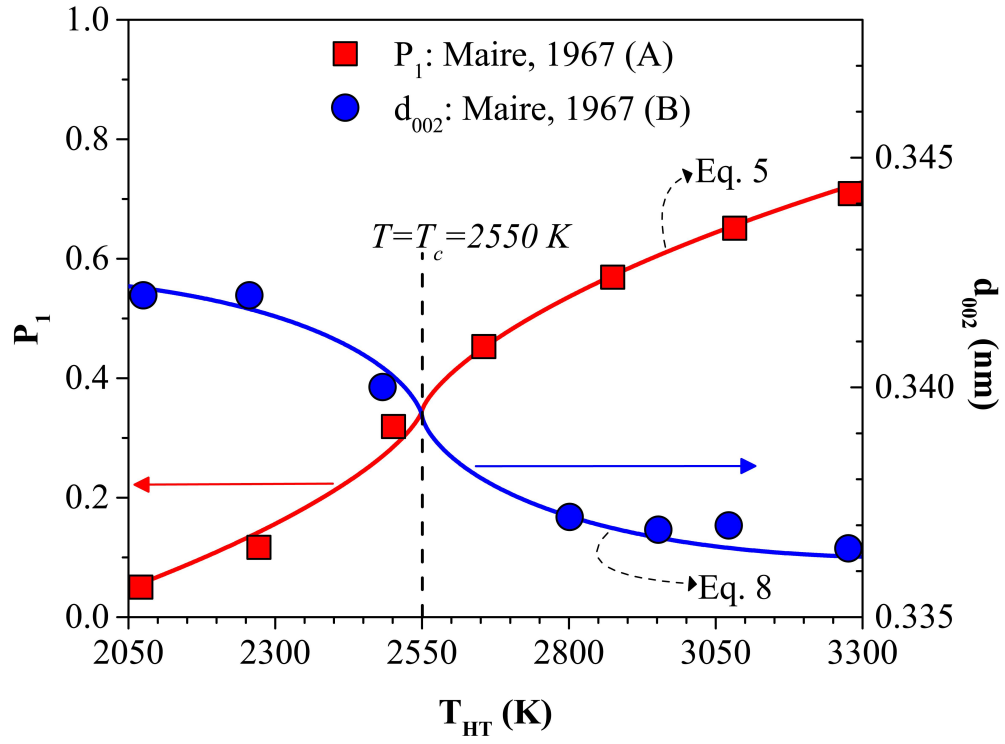


Figure 4.5 Comparison between the experimental measurements of Maire [123], the strict P_1 and the d_{002} calculated with Equations 4.5 and 4.8. Parameters and references for P_1 and d_{002} are presented in Tables 4.1 and 4.2.

Table 4.1 Parameters for the calculation of P_1 with the SOST model (Eq. 4.5); β and γ are universal parameters with respective values -0.2 and 0.8 ; θ_{P_1} is adjusted in the model to account for process-dependent contributions to graphitization; T_i is the lower temperature limit in integrating Eq. 4.5.

Exp. data	Sample	θ_{P_1}	T_c (K)	T_i (K)	$P_1(T_i)$	absolute error	[ref]
Maire,1967(B)	Polyvinyl chloride	6.4×10^{-4}	2550	2050	0.049	0.012	[123]

Table 4.2 Parameters for the calculation of d_{002} with the SOST model (Eq. 4.8); β and γ are universal parameters with respective values -0.2 and 0.8 ; $\theta_{d_{002}}$ is adjusted in the model to account for process-dependent contributions to graphitization. T_i is the lower temperature limit in integrating Eq. 4.8.

Exp. data	Sample	$\theta_{d_{002}}$	T_c (K)	T_i (K)	$d_{002}(T_i)$ (nm)	absolute error (nm)	[ref]
Maire,1967(B)	Polyvinyl chloride	-3.5×10^{-5}	2550	2050	0.3423	2.5×10^{-4}	[123]
Monthioux,1982(A)	Asphalt R-15 769	-1.13×10^{-5}	2550	2100	0.3449	0.6×10^{-4}	[6]
Monthioux,1982(B)	Asphalt Athabasca 1	-1.45×10^{-5}	2550	2100	0.3438	0.8×10^{-4}	[6]
Monthioux,1982(C)	Asphalt Emeraude	-2.7×10^{-5}	2550	2100	0.3434	2.1×10^{-4}	[6]
Monthioux,1982(D)	Asphalt Batiraman	-3.05×10^{-5}	2550	2100	0.3431	0.8×10^{-4}	[6]
Monthioux,1982(E)	Asphalt Mandgi	-3.15×10^{-5}	2550	2100	0.3428	0.7×10^{-4}	[6]
Monthioux,1982(F)	Asphalt Athabasca 2	-3.25×10^{-5}	2550	2100	0.3420	2.3×10^{-4}	[6]
Kim,2000	Mesocarbon microbeads	-4.05×10^{-5}	2550	2273	0.3433	1.0×10^{-4}	[143]
Oberlin,2006(A)	Coke La Mure	-4.05×10^{-5}	2550	2273	0.3430	1.3×10^{-4}	[39]
Jimenez,1993	Petroleum coke	-4.05×10^{-5}	2550	2273	0.3426	0.9×10^{-4}	[7]
Fair,1961	Coke and tar pitch	-4.05×10^{-5}	2550	2273	0.3425	2.2×10^{-4}	[10]
Hamada,1990	Carbon fibers	-4.05×10^{-5}	2550	2273	0.3422	2.0×10^{-4}	[119]
Heintz,1978	Petroleum coke	-4.05×10^{-5}	2550	2273	0.3421	1.2×10^{-4}	[144]
Goma,1978	Pyrocarbon	-4.6×10^{-5}	2550	2273	0.3433	2.3×10^{-4}	[122]
Vazquez-S.,2012(A)	T15-PBO carbon	-4.2×10^{-5}	2550	2273	0.3433	1.8×10^{-4}	[71]
Vazquez-S.,2012(B)	T51-PBO carbon	-4.2×10^{-5}	2550	2273	0.3430	0.8×10^{-4}	[71]
Vazquez-S.,2012(C)	T-PBO carbon	-4.05×10^{-5}	2600	2273	0.3425	3.3×10^{-4}	[40]
Rannou,1994	Pyrocarbon	-4.9×10^{-5}	2550	2100	0.3432	3.5×10^{-4}	[117]
Suarez-Ruiz,2007(A)	ATOC anthracite	-4.95×10^{-5}	2500	2273	0.3469	3.6×10^{-4}	[145]
Suarez-Ruiz,2007(B)	AFC anthracite	-1.8×10^{-5}	2550	2273	0.3397	2.1×10^{-4}	[145]
Gonzales,2003	Anthracites ($< 45 \mu\text{m}$)	-1.8×10^{-5}	2500	2273	0.3395	2.6×10^{-4}	[146]

Exp. data	Sample	$\theta_{d_{002}}$	T_c (K)	T_i (K)	$d_{002}(T_i)$ (nm)	absolute error (nm)	[ref]
Franklin,1951	Polyvinyl chloride	-4.05×10^{-5}	2500	2273	0.3419	2.5×10^{-4}	[46]
Oberlin,1984	Coal and tar pitch	-4.2×10^{-5}	2500	2273	0.3426	3.3×10^{-4}	[9]
Okada,2012(A)	Needle pitch coke	-4.35×10^{-5}	2550	2273	0.3427	1.9×10^{-4}	[147]
Okada,2012(B)	Isotropic baked graphite	-3.7×10^{-5}	2600	2273	0.3428	0.7×10^{-4}	[147]
Okada,2012(C)	Petroleum coke	-4.05×10^{-5}	2550	2273	0.3428	1.1×10^{-4}	[147]
Okada,2012(D)	Pitch coke	-4.05×10^{-5}	2550	2273	0.3427	1.0×10^{-4}	[147]
Saadaoui,1993	Pyrocarbon	-4.6×10^{-5}	2550	2273	0.3422	0.8×10^{-4}	[118]
Iwashita,1993	Pitch coke	-3.7×10^{-5}	2550	2273	0.3425	2.2×10^{-4}	[121]
Hishiyama,1979	Coke B	-4.4×10^{-5}	2550	2273	0.3425	2.3×10^{-4}	[148]
Akezuma,1987	Coal tar-pitch	-4.05×10^{-5}	2550	2273	0.3428	1.1×10^{-4}	[149]
Fujimoto,2010	Mesocarbon microbeads	-4.05×10^{-5}	2550	2000	0.3432	1.0×10^{-4}	[150]
Akamatu,1956(A)	Petroleum coke	-2.1×10^{-5}	2550	2273	0.3387	2.9×10^{-4}	[151]
Akamatu,1956(B)	Polyvinyl chloride	-3.6×10^{-5}	2550	2273	0.3428	1.2×10^{-4}	[151]
Brandtzaeg,1985(A)	Petroleum coke (PE-1)	-3.1×10^{-5}	2550	2273	0.3425	0.7×10^{-4}	[33]
Brandtzaeg,1985(B)	Petroleum coke (PE-2)	-4.05×10^{-5}	2600	2273	0.3424	2.6×10^{-4}	[33]
Brandtzaeg,1985(C)	Petroleum coke (PE-3)	-4.05×10^{-5}	2600	2273	0.3426	2.3×10^{-4}	[33]
Brandtzaeg,1985(D)	Pitch coke (PI)	-2.3×10^{-5}	2600	2273	0.3416	1.9×10^{-4}	[33]
Brandtzaeg,1985(E)	Anthracite (AN)	-2.3×10^{-5}	2550	2273	0.3400	1.9×10^{-4}	[33]
Fitzer,1974	Gilsonite coke	-4.5×10^{-5}	2600	2273	0.3442	2.1×10^{-4}	[142]
Endo,2003	Carbon nanofibers	-2.8×10^{-5}	2600	2350	0.3423	2.5×10^{-4}	[120]
Inagaki,2000	Carbon fiber	-4.05×10^{-5}	2500	2273	0.3418	1.9×10^{-4}	[72]
Bernard,2010	Anthracene coke	-4.2×10^{-5}	2500	2273	0.3420	0.8×10^{-4}	[128]
Okada,1961	Petroleum coke and pitch	-4.05×10^{-5}	2600	2373	0.3422	5.5×10^{-4}	[152]
Hishiyama,1997	Polyimide film Kapton	-4.15×10^{-5}	2500	2273	0.3415	3.1×10^{-4}	[65]

4.3.2 Validation by a comparative analysis of experimental interlayer spacings (d_{002})

The following analysis will cover different types of graphitizable carbon materials for an extensive validation of Eq. 4.8. The procedure presented in Section 4.3.1 is developed for each set of d_{002} data by integrating Eq. 4.8 between T_i and 3300 K. d_{002} is selected here because of its relative precision [12] (compared to other graphitization properties) and of its availability for a larger number of graphitizable and semi-graphitizable carbons. Fig. 4.6 presents the results of Monthioux et al. [6] on the heat treatment of carbons of varying graphitizability. The parameters of Eq. 4.8 required for the computation of the calculated lines are given in Table 4.2. The data in Fig. 4.6 and the associated values of $\theta_{d_{002}}$ demonstrate the ability of the SOST model to capture the weak, strong and intermediate graphitization susceptibilities of the studied samples (asphalts). The present model is thus in agreement with the conclusion of Monthioux [6] which states that carbon materials are not classified as fully graphitizable or fully non-graphitizable, but are rather distributed on a continuous spectrum.

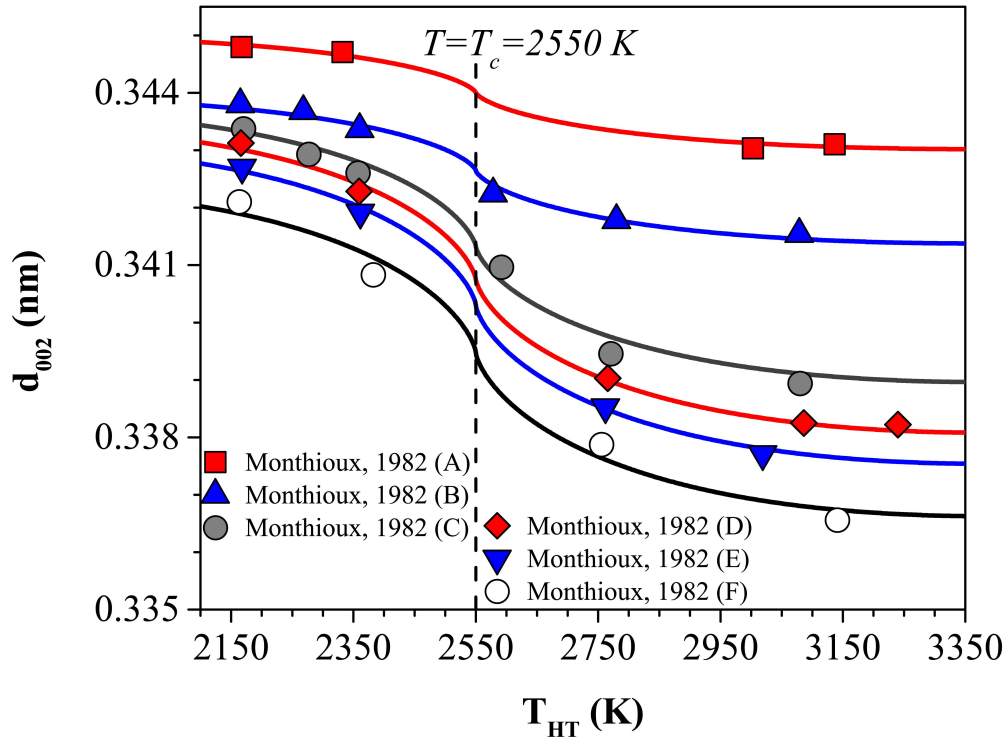


Figure 4.6 Comparison between the experimental measurements of Monthioux et al. [6] and the d_{002} calculated with Eq. 4.8 (Parameters and references are presented in Table 4.2).

In Figures 4.7 and 4.8, the predictive nature of the model, as defined in Section 4.3.1, is

assessed. The data presented cover a wide range of carbon materials similar in their development of the graphitic order. The model should thus be able to calculate the d_{002} with similar (if not identical) values for $\theta_{d_{002}}$ in Eq. 4.8. In Fig. 4.7, the reproduction of the experimental data was achieved with a singular $\theta_{d_{002}}$ value of -4.05×10^{-4} for the six samples. In Fig. 4.8, the selected values of $\theta_{d_{002}}$ are found to be near -4.6×10^{-4} . Considering the strong agreement presented in Figures 4.7 and 4.8, the predictive capacity of the SOST model appears reasonable. As the $\theta_{d_{002}}$ parameter is numerically adjusted to account for the variable graphitizability of a given carbon, it may be possible to predict its value for a given type of graphitizable carbons based on the global structure developed following primary carbonization (i.e. extent of the LMOs). To further explore this idea, we define the magnitude of graphitization (MOG) with Eq. 4.9 and compare each value of MOG to $\theta_{d_{002}}$ in Fig. 4.9 for the carbon samples listed in Table 4.2.

$$MOG = d_{002,exp}(T_{HT} = T_l) - d_{002,exp}(T_{HT} = T_h) \quad (4.9)$$

In Eq. 4.9, $d_{002,exp}(T_{HT} = T_l)$ and $d_{002,exp}(T_{HT} = T_h)$ are respectively the reported experimental measurement of d_{002} at $T_{HT} = T_l$ (~ 2300 K) and $T_{HT} = T_h$ (~ 2900 K) (values are directly taken from experimental data). From Fig. 4.9, $\theta_{d_{002}}$ is reasonably ($R^2 = 0.95$) found to be proportional to MOG . The susceptibility to graphitization of a carbon material (approximated here by calculating MOG) is thus proportional to $\theta_{d_{002}}$. According to Oberlin [5], the determining factor for high graphitizability (MOG) is the presence of large LMOs in the material. As MOG is proportionally dependent in both models (Oberlin LMOs and the present model $\theta_{d_{002}}$), it appears reasonable to claim that $\theta_{d_{002}}$ should be proportional to the average extent of the LMOs. If such a relationship could be developed, the predictive capacity of the model would be greatly enhanced. Also, the proportionality between the extent of the LMOs and $\theta_{d_{002}}$ could describe the relative proportion of LMO boundaries ("non-annealable" defects) relative to intercrystalline cross-linking material as this proportion is also a consequence of the average extent of the LMOs.

In Figures 4.5-4.8, the analysis of 17 samples was presented. As stated, the d_{002} validation procedure was applied to 45 graphitizable and semi-graphitizable carbons. Fig. 4.10 presents an overview of the complete experimental and predicted d_{002} data. To account for possible experimental variability and other minor effects, a range of discrete values for T_c was considered (2450, 2500, 2550, 2600, 2650 K). This approach could account for the experimental error of up to 40 K reported by Fair [10] in his temperature measurement for example. It could also account for the possible contribution of fine effects on the surface energy of the crystallites, such as the presence of trace impurities near T_c (e.g. nitrogen release above 2500 K

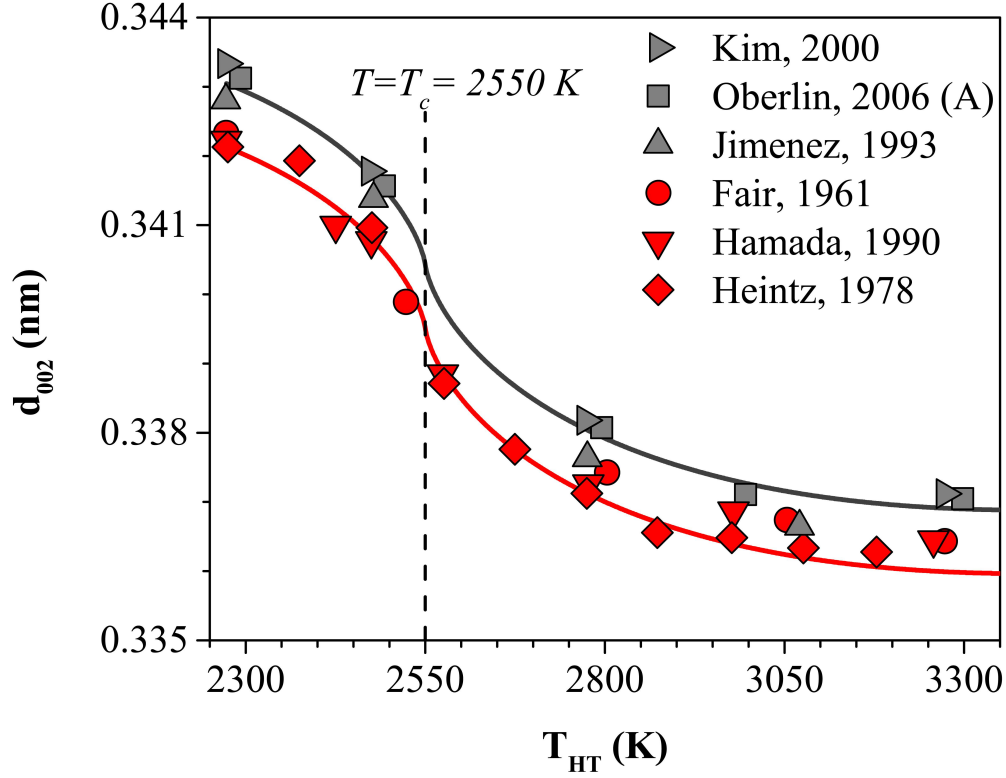


Figure 4.7 Comparison between the experimental and calculated model values of d_{002} for similar graphitizable carbons with Eq. 4.8 (Parameters and references are presented in Table 4.2).

for a graphitizable polyimide Kapton film [153]) or the presence of defects. In fact, any deviations between the ideal turbostratic model and the real carbon material could affect the surface energy of crystallites (and the value of T_c). For example, it was proposed [11] that fullerene-like microstructures could be present to some extent in some non-graphitizable carbons following heat treatment between 2100 and 2600 °C. All these effects explain why T_c is expected to be statistically located in the 2500-2600 K temperature range. This conclusion is consistent with the literature review presented in Section 4.2.3 on the many experimental manifestations of T_c around 2500-2600 K.

The model accounts for more than 95 % of the variance in the data in Fig. 4.10. To further evaluate [154] the accuracy of the prediction, the Nash-Sutcliffe [155] model efficiency (NS) coefficient is computed. A value of 1 for the NS coefficient is associated with an ideal match between the experimental data and the model calculations. The NS coefficient can range from $-\infty$ (no match) to 1 (ideal match). For the data in Fig. 4.10, the NS coefficient was found to be 0.99. The standard error of the estimate in Fig. 4.10 is 3.0×10^{-4} nm. Franklin [46] reports an experimental error of up to 5×10^{-4} nm when measuring d_{002} . Saxena [137] also reports

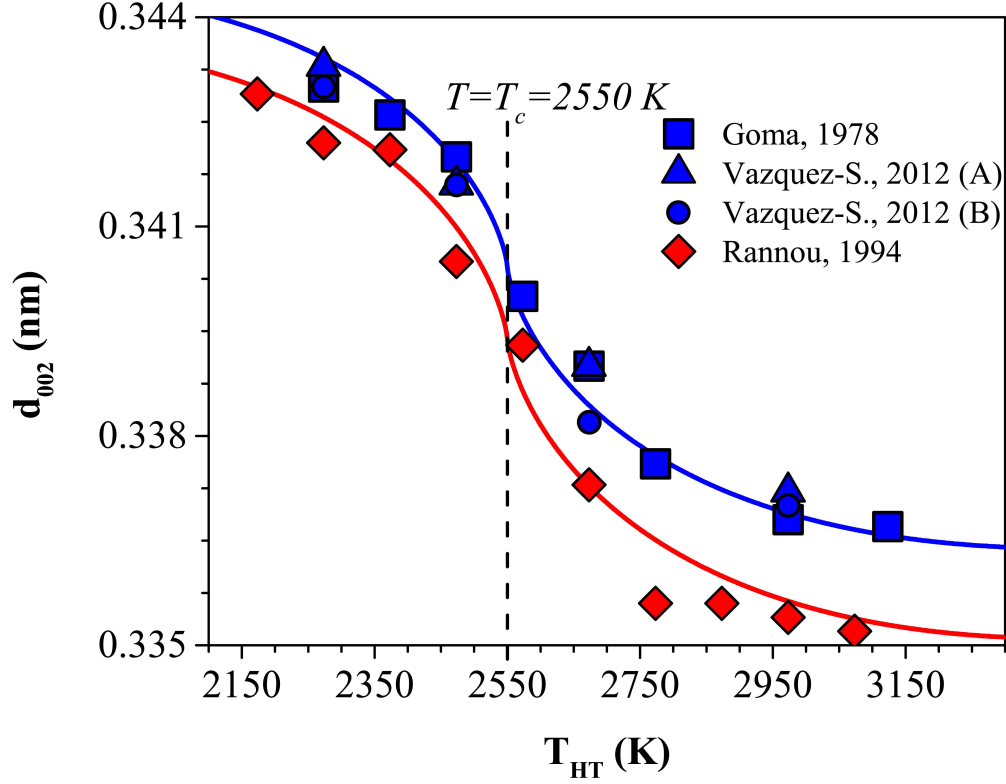


Figure 4.8 Comparison between the experimental and model values of d_{002} for highly graphitizable carbons calculated with Eq. 4.8 (Parameters and references are presented in Table 4.2).

an error of 5×10^{-4} nm for his d_{002} measurements. Bayot [67] reports an error of 4×10^{-4} nm for d_{002} measurements made above 2273 K. A Bland-Altman [156] analysis is presented in Fig. 4.11 to further evaluate the magnitude of the error. No statistically significant fixed bias is detected from the Bland-Altman analysis. For a 95 % confidence interval (CI), the lower and upper limits of agreement for the error of the model are respectively -5.7×10^{-4} nm and 6.1×10^{-4} nm. These limits are fairly similar to the experimental error of $\pm 5 \times 10^{-4}$ nm [46, 137]. A degree of justification (DOJ) is defined by Eq. 4.10 to quantify this similarity.

$$DOJ = \frac{N_{\Delta}}{N_{tot}} \quad (4.10)$$

In Eq. 4.10, N_{Δ} is the total number of predicted data points where the error lies within an expected experimental error and N_{tot} is the total number of data points. In the present work, the expected experimental error is taken as $\pm 5 \times 10^{-4}$ nm. A DOJ of 92 % is calculated. This means that, for more than 90 % of the data, the predictive error of the model could be entirely within the expected experimental error.

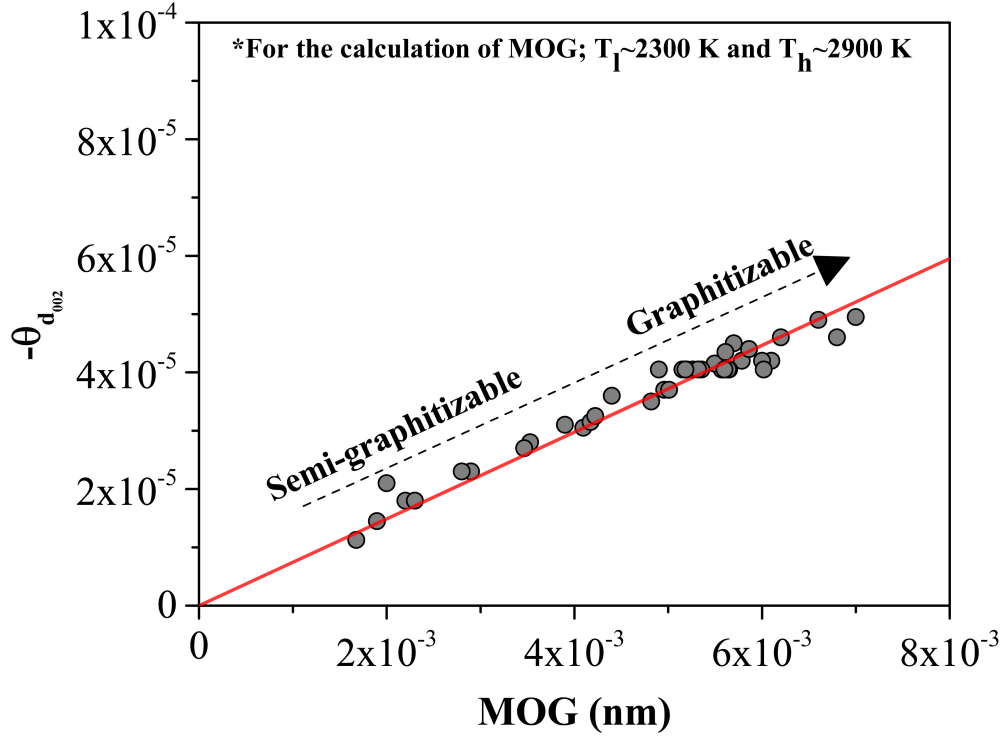


Figure 4.9 Comparison between the experimental values of MOG and the $\theta_{d_{002}}$ parameter of the SOST model (Data is taken from the experimental works reported in Table 4.2).

A good agreement is thus found between the SOST model and the experimental data for the d_{002} of semi-graphitizable and graphitizable carbons. Detailed parameters for the production of the data in Figures 4.10 and 4.11 are given in Table 4.2. Concerning T_c , the frequency of each discrete value approximately follows a Gaussian distribution ($R^2 > 0.99$). The mean value for T_c in this distribution is 2550 K and the standard deviation is 30 K (30 samples with $T_c = 2550$ K, 7 samples with $T_c = 2500$ K, 8 samples with $T_c = 2600$ K and 0 samples with $T_c = 2650$ K or $T_c = 2450$ K). If the parameter T_c were to be fixed at 2550 K, the NS coefficient and the DOJ would then be respectively evaluated at 0.97 and 87%. We may conclude that the value of T_c is 2550 ± 50 K.

4.3.3 Application to electrical resistivity

The SOST model can be applied to other properties which are affected by graphitization, in a manner similar to the average interlayer spacing d_{002} . The electrical and thermal properties of graphitizable carbons are expected [5] to be such examples. Eq. 4.11 calculates the electrical resistivity ρ :

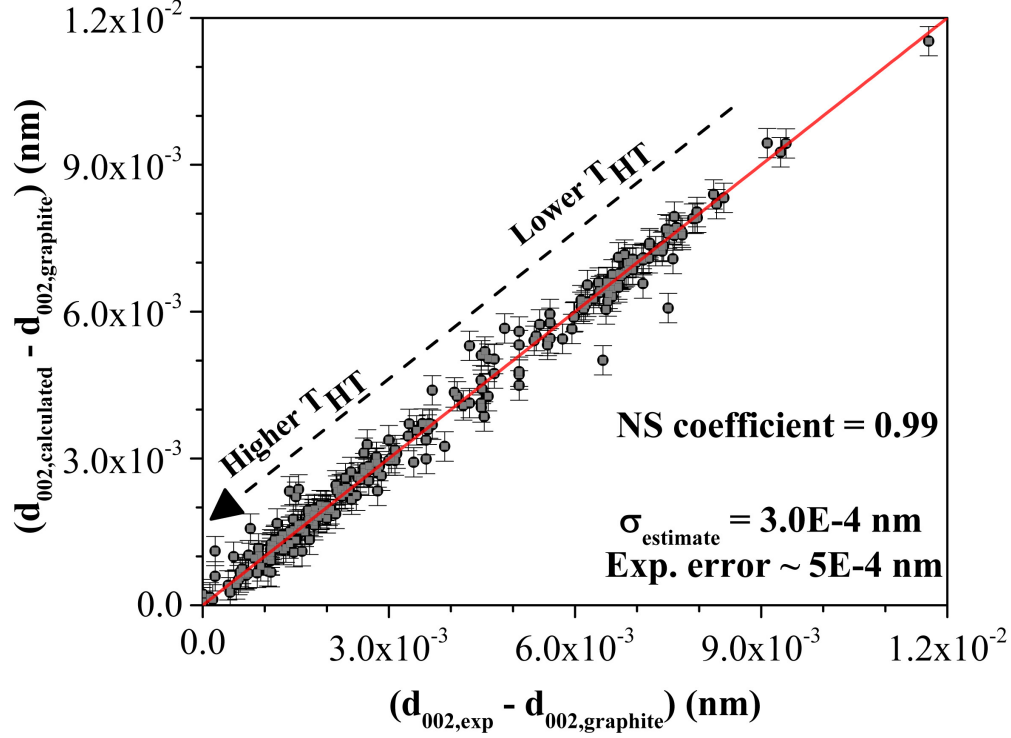


Figure 4.10 Comparison between the experimental and the SOST model data for d_{002} in 45 graphitizable carbons (243 total d_{002} measurements) calculated with Eq. 4.8 (Parameters and references are given in Table 4.2). Error bars are the standard error of the estimate ($\sigma_{estimate} = 3.0 \times 10^{-4}$ nm). Typical experimental error from [46, 67, 137]. $d_{002,graphite} = 0.3354$ nm [46]. Nash-Sutcliffe (NS) [155] is equal to 0.99 (ideal, NS=1).

$$\frac{d\left(\frac{\rho}{\rho_{HOPG}}\right)}{dT_{HT}} = \theta_{\rho} \left(\left| \frac{T_{HT}}{T_c} - 1 \right|^{\beta} - \gamma^{-1} \right) \quad (4.11)$$

In Eq. 4.11, ρ is the electrical resistivity (in Ω cm), ρ_{HOPG} is the electrical resistivity of a highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) taken from previous work [157] ($\rho_{HOPG} = 4 \times 10^{-5} \Omega$ cm), T_{HT} is the heat treatment temperature, T_c is the most probable value for the critical temperature identified in Section 4.3.2 ($T_c=2550$ K), β is the critical exponent which is the same as in Equations 4.5 and 4.8 ($\beta = -0.2$), γ is the quasi-linear constant as previously defined in Equations 4.5 and 4.8 ($\gamma = 0.8$) and θ_{ρ} accounts for the process-dependent contributions to the improvement of ρ through graphitization. Fig. 4.12 presents the application of Eq. 4.11 for the reproduction of electrical resistivity measurements made at room temperature, for a total of four different graphitizable carbons. The parameters associated with the data of Fig. 4.12 are given in Table 4.3.

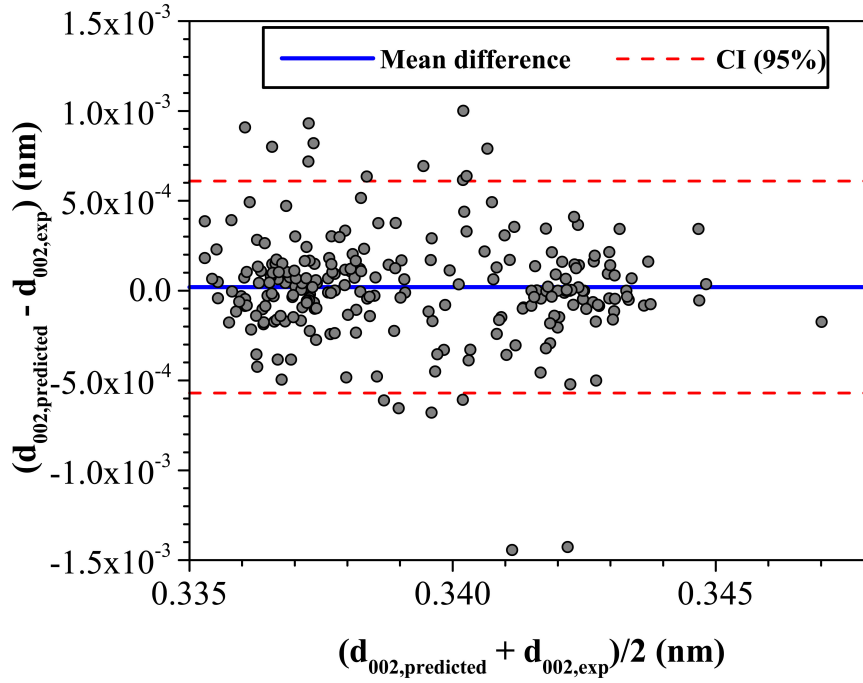


Figure 4.11 Bland-Altman analysis for the error of the SOST model for the prediction of d_{002} in 45 graphitizable carbons (Fig. 4.10). Confidence interval (CI) for the mean error (~ 0.0005) with a 95 % confidence interval are given (dashed lines).

Table 4.3 Parameters for the calculation of ρ with the SOST model (Eq. 4.11); β and γ are universal parameters with respective values -0.2 and 0.8 ; θ_ρ is adjusted in the model to account for process-dependent contributions to graphitization; T_c has the most probable value ($T_c = 2550$ K) as stated in Section 4.3.2. T_i is the lower temperature limit when integrating Eq. 4.11.

Exp. data	Sample	θ_ρ	T_i (K)	$\rho(T_i)$ Ω cm	absolute error Ω cm	[ref]
Honda,1964	Petroleum coke and pitch	-0.15	2273	4.8×10^{-3}	1.1×10^{-4}	[158]
Fair,1961	Coke and tar pitch	-0.15	2273	3.6×10^{-3}	1.0×10^{-4}	[10]
Mrozowski,1952	Petroleum coke	-0.135	2273	3.1×10^{-3}	0.6×10^{-4}	[105]
Chieu,1982	Carbon fibers	-0.0225	2273	4.7×10^{-4}	0.09×10^{-4}	[157]

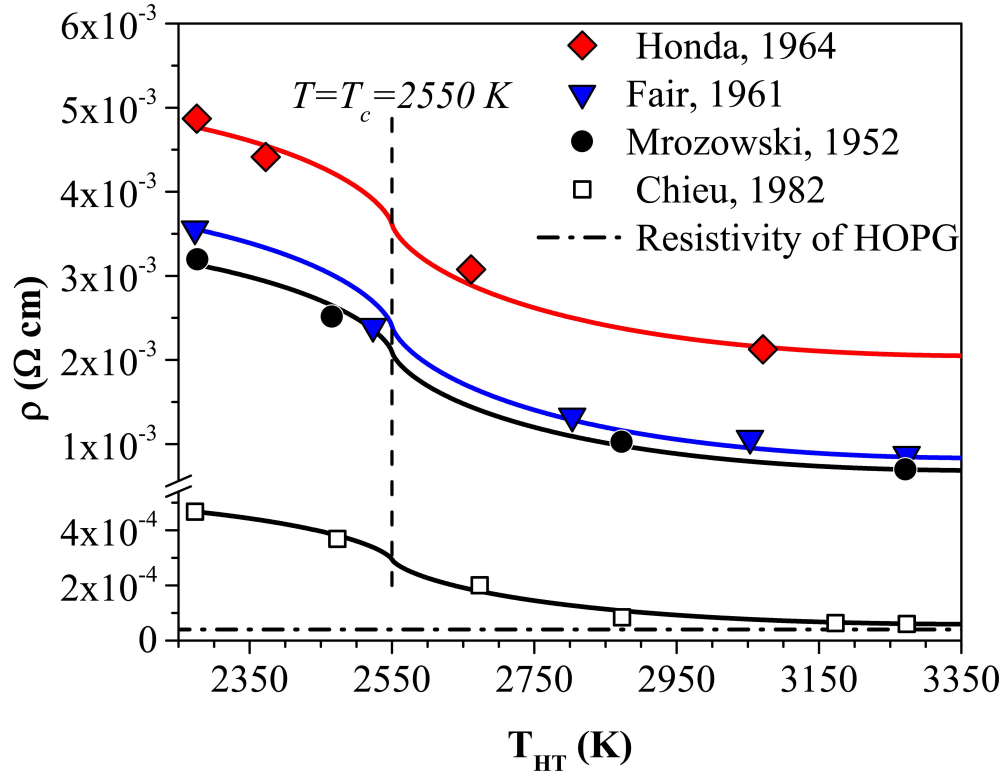


Figure 4.12 Comparison between the experimental and model values of ρ (measurements at room temperature) for graphitizable carbons calculated with Eq. 4.11 (Parameters and references are presented in Table 4.3). Resistivity of highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) taken from [157].

4.3.4 Application to thermal diffusivity

As stated in section 4.3.3, the SOST model can be applied to thermal properties. Eq. 4.12 calculates the thermal diffusivity (α) of some graphitizable carbons.

$$\frac{d(\alpha)}{dT_{HT}} = \theta_{\alpha} \left(\left| \frac{T_{HT}}{T_c} - 1 \right|^{\beta} - \gamma \right) \quad (4.12)$$

In Eq. 4.12, α is the thermal diffusivity (in $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), T_{HT} is the heat treatment temperature, T_c is the most probable value for the critical temperature ($T_c=2550 \text{ K}$), β is the critical exponent which is the same as in Equations 4.5, 4.8 and 4.11 ($\beta = -0.2$), γ is the quasi-linear constant as previously defined in Equations 4.5, 4.8 and 4.11 ($\gamma = 0.8$) and θ_{α} accounts for process-dependent contributions. Fig. 4.13 presents the results of Eq. 4.12 for the thermal diffusivity (measurements at room temperature) of two graphitizable carbons. The parameters associated with the data of Fig. 4.13 are given in Table 4.4.

Table 4.4 Parameters for the calculation of α with the SOST model (Eq. 4.12); β and γ are universal parameters with respective values -0.2 and 0.8 ; θ_{α} is adjusted in the model to account for process-dependent contributions to graphitization; T_c is the most probable value ($T_c = 2550 \text{ K}$) as stated in Section 4.3.2. T_i is the lower temperature limit when integrating Eq. 4.12.

Exp. data	Sample	θ_{α}	T_i (K)	$\alpha(T_i)$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	absolute error $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	[ref]
Sato,1981(A)	Coal coke	5.5×10^{-4}	2100	1.9×10^{-1}	1.8×10^{-2}	[159]
Sato,1981(B)	Coal coke and tar pitch	5.5×10^{-4}	2100	1.6×10^{-1}	1.2×10^{-2}	[159]

4.4 Physical interpretation of the SOST

The present work provided some evidence for treating the change of key structural and physical properties of graphitizable carbons (P_1 , d_{002} , ρ and α) with T_{HT} as a critical second-order structural transformation (SOST). Important to note, the SOST is an irreversible process. However, as in other irreversible structural transformations (shock-wave induced transformation [30] or "martensitic" transformation [31]), the SOST can be thermodynamically treated (i.e. described by thermodynamic potentials) under some restrictions. In general, irreversible second-order transformations share some similarity to reversible second-order transitions (RSOT) such as the order-disorder transition [26, 27], the magnetic transition [28] and the critical behaviour with increasing porosity of the thermal conductivity [29] of sintered metallic alloys. The key feature of a RSOT is the presence of a critical region where a gi-

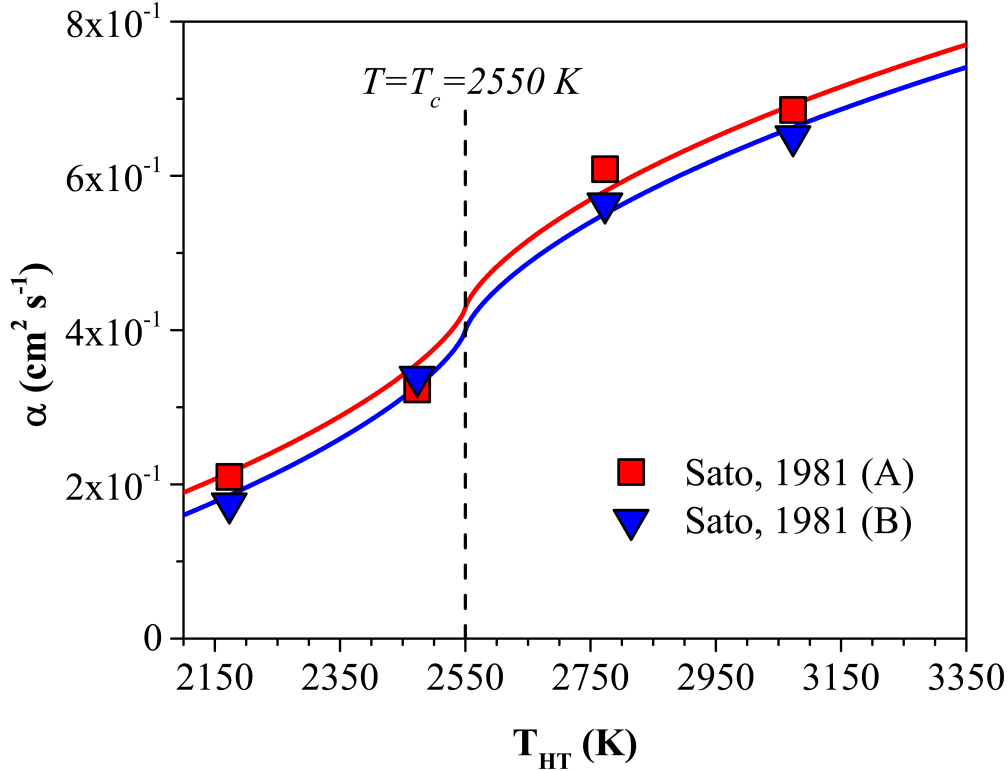


Figure 4.13 Comparison between the experimental and model values for the thermal diffusivity (α) for some graphitizable carbons calculated with Eq. 4.12 (Parameters and references are presented in Table 4.4).

ven property of a material suddenly changes in a non-linear way over a range of a given independent variable. In the case of the graphitization process, the change with T_{HT} (the independent variable) of d_{002} (property) in the critical region near T_c is a good example. The irreversible nature of the graphitization process compared to RSOTs is due to the metastability of the turbostratic order relative to perfect graphite. From a physical perspective, a RSOT is usually defined as the spontaneous break in the long-range symmetry of a material over a given critical region. The symmetry-breaking mechanism in the RSOT is of a progressive nature (presence of a critical region).

Treating graphitization with an approach similar to a RSOT requires caution. The physical interpretation of the SOST in graphitizable carbons is as follows :

- The "symmetry-breaking" (onset of triperiodic order from two-dimensional order) induced by temperature is best described by the ultimate removal of cross-linking intercrystalline matter between coke crystallites at $T_{HT} = T_c$.
- Below T_c , an individual crystallite is "surrounded" by intercrystalline matter. At $T_{HT} =$

T_c , the same crystallite is "surrounded" by other crystallites (the probability of finding a crystallite surrounded by intercrystalline matter is negligible). Polygonization thus occurs at $T_{HT} = T_c$.

- The removal of intercrystalline matter explains the divergence near $T_{HT} = T_c$ in the evolution of d_{002} and other structural properties.
- Similarly to the conclusion of Dresselhaus [125, 127], we consider here that true long-range graphitic order develops above T_c in graphitizable carbons.

It is important to note that graphitization (defined here as the development of graphitic order) occurs over the entire critical region (short-range below T_c and long-range above T_c). Also, since the second-order transformations in P_1 , d_{002} , ρ and α are described with the same critical parameters (T_c , β and γ), it reinforces the claim that the critical behaviour originates from the same physical phenomenon : the significant removal of cross-linking intercrystalline matter up to T_c and the subsequent re-orientation of the graphenic layers. This removal of intercrystalline matter is proposed to be a consequence of the thermodynamic null surface energy for turbostratic coke crystallites predicted at $T_{HT} = T_c$. The null surface energy causes the breaking of C-C bonds at the prismatic surface of those crystallites which promote the removal of the intercrystalline matter. It should be finally noted that the second-order transformation is experimentally measured only if significant structural changes ($MOG > 0$) are occurring during heat treatment. For this reason, carbon materials will not exhibit [160] the signature of the SOST in their experimental thermodynamic properties (e.g. heat capacity) if no structural changes are experimentally observed during high temperature heat treatment. Both the thermodynamic models of Ouzilleau [56] and Abrahamson [112] predicted T_c (within a reasonable error) prior to the elaboration of the SOST model. Extension of these models to include new contributions to graphitization, such as the effect of internal stresses [114] or of average crystallite orientation [8] (see also extent of the LMOs [111]) could improve the predictive capacity of combined thermodynamic/structural models for graphitization.

As stated above, caution is required when interpreting the irreversible graphitization process with the SOST model. Some key limitations are :

- The SOST model (Equations 4.5, 4.8, 4.11 and 4.12) is a semi-empirical quantitative approach to describe the critical behaviour, near T_c , of the graphitization process. The model is restricted to the irreversible transformation during the process of increasing T_{HT} (see Figure 4.4).
- Equations 4.5, 4.8, 4.11 and 4.12 describe the structural evolution of graphitizable carbons for a limited temperature range ($\sim 2000 \text{ K} < T_{HT} < \sim 3300 \text{ K}$).
- The SOST model provides a phenomenological description of graphitization through

the application of critical parameters (e.g. T_c). However, it does not account of the molecular mechanisms involved during graphitization.

4.5 Conclusion

The present work provides a new physical interpretation for the graphitization process by proposing the existence of a critical temperature (T_c) near 2550 K for the effect of heat treatment on the turbostratic structure, based on the thermodynamic models of Abrahamson [112] and Ouzilleau [56]. A model incorporating various experimental results and reported observations was derived from this idea. T_c is associated with the spontaneous breaking of C-C bonds at the prismatic surface of coke crystallites during heat treatment. This breaking of bonds causes progressive removal of the cross-linking intercrystalline matter and the subsequent polygonization of the carbon structure at $T_{HT} = T_c$. A consequence of polygonization in graphitizable carbons is the onset of long-range graphitic ordering for $T_{HT} > T_c$. For validation purposes, a calculation model was applied to known graphitization properties (P_1 , d_{002} , ρ and α) in 51 graphitizable and semi-graphitizable carbons. The SOST model is based on three critical parameters (T_c , β and γ) identical in all modelled properties and carbon materials. One parameter specific to each calculated property and each carbon sample (θ_{P_1} , $\theta_{d_{002}}$, θ_ρ and θ_α) completes the model. The parameter θ is associated to process-dependent contributions to graphitization (e.g. extent of the LMOs at the semicoke stage). The predictive capacity was evaluated by comparing selected values of $\theta_{d_{002}}$. It was found that, for similar carbons, identical (or near identical) values of $\theta_{d_{002}}$ could accurately predict the evolution of d_{002} with temperature. Additional work will improve the predictive capacity by further elaborating the process-dependent contributions at the basis of the $\theta_{d_{002}}$ parameter. The main finding of this work is the possible existence of a critical parameter T_c which may be an important component for the understanding of the general graphitization process of turbostratic carbon structures.

Calculations of d_{002} data for 45 different graphitizable carbons heat treated under various conditions were presented. For these calculations, a near-ideal Nash-Sutcliffe coefficient of 0.99 was computed and a Bland-Altman analysis showed that more than 90 % of the error of the model could be accounted for solely by the expected experimental uncertainty. Similar results were obtained for ρ and α . The cross-validation methodology and the excellent accuracy reinforce the present approach for graphitization. However, the SOST model is not a complete description of the graphitization mechanism. It should be restricted to the validation of T_c in graphitization processes.

Review of the literature highlighted the possibility of a critical graphitization behaviour

near T_c on other structure-related properties than d_{002} , P_1 , ρ and α . The annealing of ion-damaged graphite, Raman spectroscopy, study of Moiré fringes, elastic/plastic behaviour, diamagnetic susceptibility and magnetoresistance all appear to be experimentally related to a critical change near $T_{HT} = T_c$. Hence, studying the thermodynamics of cokes and other graphitizable carbons could provide a better understanding of these phenomena.

4.6 Acknowledgements

We would like to thank Dr. Marc Monthieux and Prof. Gareth Neighbour for valuable discussions. We also acknowledge helpful comments from Prof. Francisco G. Emmerich, Prof. Alexander Savvatimskiy and Dr. James M. Sangster. This project was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, Alcoa, Hydro Aluminium, Constellium, Rio Tinto Alcan and the FRQNT.

CHAPITRE 5 ARTICLE 2 : THERMODYNAMIC DESCRIPTION OF GRAPHITIZABLE CARBONS AND THE IRREVERSIBLE GRAPHITIZATION PROCESS

Philippe Ouzilleau, Aïmen E. Gheribi and Patrice Chartrand

Published in Carbon volume 132, pages 556-564 February 17 2018

Abstract : The present paper develops a thermodynamic model for the calculation of the Gibbs energy of graphitizable carbons near the graphitization temperature threshold of 2550 K. The graphitization threshold is the minimal heat treatment temperature for the establishment of true graphitic ordering in a graphitizable carbon. The present model represents the structure of graphitizable carbons with a simplified cluster approach. In the model, two distinct clusters share the totality of the carbon atoms in the material : Oberlin's Local Molecular Orientation clusters (LMOs) and mesoscale grain boundary clusters (mGBs). The ability of a carbon material to graphitize is proportional to the size of the LMOs (larger LMOs = more graphitizable). Strongly graphitizing carbons have a large average size for their LMOs. Thus, for these carbons, the fraction of carbon atoms in mGBs can be neglected relative to the one in LMOs. In a LMO, two phases are present in pseudo-thermodynamic equilibrium : the intercrystalline matter phase (IMP) and the coke crystallite phase (CCP). If the average crystallite diameter (L_a) of the CCP is sufficiently large, the model assumes that the number of carbon atoms in the IMP relative to the CCP is negligible. The paper presents an additive scheme to calculate the Gibbs energy of carbon atoms in a graphitizable carbon based on the present cluster description. The current Gibbs energy model accounts for the contribution of intercrystalline matter removal by the irreversible densification of LMOs up to the graphitization temperature threshold of 2550 K.

5.1 Introduction

A thermodynamic model was previously proposed by Ouzilleau[56] et al. for the Gibbs energy of idealized non-graphitic coke crystallites. A coke crystallite is a graphenic entity consisting of a stack of defect-free graphene-like layers. The geometry and mass balance equations of a coke crystallite are functions dependent on the crystallite diameter L_a and stacking height L_c . Prediction of the thermal dehydrogenation[56] and thermal desulfurization[60] behaviours of graphitizable carbons as a function of temperature (T) and L_a validated the coke crystallite model. However, at high temperatures ($T > (\sim 2600 \text{ K})$), the coke crystallite model

was found to be in disagreement with the irreversible thermal graphitization process. The model predicted[56, 161] a zero prismatic surface energy at a critical temperature (T_c^{Ouz}) of ~ 2600 K and a negative prismatic surface (surface perpendicular to the a direction of the crystallite) energy above T_c^{Ouz} . Abrahamson[112] obtained similar predictions for the basal surface (surface perpendicular to the c direction) energy ($T_c^{Abra} \sim 2500$ K). The small temperature difference ($\sim 4\%$) between both independent predictions suggest that both critical temperatures are a consequence of the same phenomena ($T_c^{Abra} = T_c^{Ouz} = T_c \sim 2550$ K). The prediction of a negative surface energy is not reconcilable[56, 161] with the irreversible graphitization process[9, 12] (heat treatment temperature $T_{HT} > T_c$). This prediction (negative surface energy) could imply the spontaneous creation of surfaces for carbon materials heat treated at $T_{HT} > T_c$ instead of the development of graphitic order (high-temperature graphitic ordering induces crystallite growth[36], a process which reduces the surface/volume ratio). Thus, the primitive coke crystallite thermodynamic model required a correction for the high-temperature behaviour[56].

To fulfil this goal, the Second-Order Structural Transformation (SOST) model[161], was developed with the aim to reconcile the graphitization process with the prediction of a zero surface energy prediction at $T = T_c$ (assuming $T = T_{HT}$). The SOST model supposed that graphitizable carbons are solely composed of Local Molecular Orientation clusters[5]. In a LMO, two distinct phases share the population of carbon atoms : the coke crystallite phase (CCP) and the intercrystalline matter phase (IMP). One fundamental characteristic of the LMO is that coke crystallites are mutually well oriented[5] one relative to the other. Another feature is that the density of the IMP (defined as the mass of intercrystalline carbon divided by the total volume between crystallites in a LMO) is assumed to be negligible[161]. The SOST model proposed to divide the graphitization of LMOs (and thus graphitizable carbons) into two high-temperature regions separated by a graphitization temperature threshold (T_c). Below T_c , graphitization proceeds with the *merging and flattening* of independent coke crystallites within a given Local Molecular Orientation cluster (LMO). This process proceeds through the removal of the intercrystalline matter by densification. Densification completes at $T = T_c$. Above T_c , graphitization is assumed to proceed through the thermal annealing of the remaining intra-LMO defects. Experimental evidence of T_c was previously presented [161]. Some key examples include the findings of Fair[10], who calculated from experimental data a maximal value for rate of change of the average interlayer spacing (d_{002}) with T_{HT} of graphitizable carbons near T_c , of Oberlin[39], who reported the occurrence of polygonization (sudden stiffness of the graphenic layers inside an LMO) near T_c and Elman, Dresselhaus et al.[127], who identified two distinct thermal annealing behaviours of ion-damaged graphites below and above T_c . The SOST model was validated[161] through the

successful reproduction of the dependence of the average interlayer spacing (d_{002}), the electrical resistivity (ρ) and the thermal diffusivity (α) as a function of heat treatment temperature (T_{HT}). A statistical analysis[161] based on the study of 51 graphitizable carbons identified that $T_c = 2550 \text{ K} \pm 50 \text{ K}$. With the SOST model, the prediction of a zero surface energy at $T = T_c$ is no longer in disagreement with the high-temperature graphitization process. If we suppose that there exists some temperature T_i^0 threshold for the onset of crystallite merging and flattening, graphitization is represented as follows :

- If $T < T_i^0$, a substantial difference of density exists between the CCP and the IMP in the LMO. It is possible to simplify the surface energy of the coke crystallites with a free surface assumption[161]. Coke crystallites are independent one from another.
- If $T_i^0 < T < T_c$, the density difference between the CCP and the IMP progressively diminishes with increasing T . The surface energy of the coke crystallites relative to the free surface assumption also gradually decreases. Coke crystallites progressively lose their relative independence.
- If $T \sim T_c$, the density difference between the CCP and the IMP is zero. The surface energy of the coke crystallites is also zero. Coke crystallites are 100 % mutually dependent.
- If $T > T_c$, the surface energy of the coke crystallites is zero as the coke crystallites remain 100 % mutually dependent (i.e. uniform density in the LMO). The IMP and CCP have fully merged as a single entity.

The present paper aims to develop a new thermodynamic model for the Gibbs energy of graphitizable carbons below and above T_c ($\sim 2550 \text{ K}$) based on a combination of the previous coke crystallite thermodynamic model[56] and the SOST graphitization model[161]. The paper is organized as follows. Section 5.2 will define how the present work simplifies the structure of graphitizable carbons at the semicoke stage[161] (i.e. following the end of the primary carbonization[5, 12, 43] at $T_{HT} \sim 800 \text{ K}$) for subsequent thermodynamic modelling. Section 5.3 presents the additive formalism for the Gibbs energy of graphitizable carbons based on the previous models of Ouzilleau[56, 161]. Section 5.4 will discuss how the present additive formalism produces Gibbs energy calculations consistent with the graphitization process. It will also compare Gibbs energy calculations of the present model with the ones of the previous coke crystallite model[56] which was in disagreement with graphitization. Section 5.5 will conclude on the validity of the present model for the implicit modelling of graphitization.

5.2 The cluster approach to model the turbostratic order of graphitizable carbons following primary carbonization

There exist a great deal of models[1, 8, 9, 11, 12, 41, 113, 114] for the turbostratic order of graphitic carbon materials. This abundance can be problematic as many of these models vary in their fundamental structural assumptions which prevent a clear picture of what is the definition of the turbostratic order in graphitizable carbons. Thus, for the sake of clarity, it is suggested that three criteria should be defined when presenting a turbostratic model for carbon materials :

- The selected definition of the turbostratic order.
- The experimental conditions which typically produce, from the precursor carbon, the class of carbon material to be modelled.
- The detailed description of the structural model for the turbostratic order of the chosen class of carbon material.

In the present paper, the turbostratic order is defined as the absence of Bernal stacking in the structure of a carbon material (i.e. two-dimensional crystallographic order). This definition is similar to the one of Oberlin[36] (who extensively studied the development of structural models in graphitizable carbons). For the second criteria, the present structural model aims at describing the turbostratic order of graphitizable carbons following the end of the primary carbonization[5] stage (i.e. the semicoke stage[5, 161]). Primary carbonization is defined[5] as the thermal decomposition of organic matter which begins with a softening step at low T_{HT} . The formation of Basic Structural Units (stacks of coronene-like molecules) follows at higher T_{HT} . Around $T_{HT} \sim 700$ K, a suspensive liquid medium composed of clusters of mutually oriented Basic Structural Units is formed (this is the mesophase/LMO stage). Finally, around 750 K – 850 K the entire structure solidifies (this is the semicoke stage). The present structural model is thus limited to the modelling of the turbostratic order of graphitizable carbons from the semicoke stage up to the graphitized stage[161] (T_{HT} from ~ 800 K up to ~ 3400 K).

The structural assumptions of the present model, many taken from previous models for graphitic carbons[1, 8, 11, 36], are as follows. The fundamental hypothesis of the present model is to describe the structure of graphitizable carbon with a *cluster approach*. Precisely, the model supposes that, at the mesoscale, carbon atoms are distributed in two clusters : the LMOs and the mesoscale grain boundaries (mGBs). As stated in Section 5.1, LMOs are domains in the mesostructure of a graphitizable carbon composed of mutually well-oriented coke crystallites. As for mGBs, their structure is more difficult to define. It has been suggested[1] that carbon atoms in mGBs are non-graphitic (absence of any three-dimensional

graphitic ordering) and non-graphitizable (graphitic ordering will not develop in mGBs, even at extreme T_{HT}). The presence of strong curvatures[11, 79, 162] in the graphenic planes and the high concentration of pentagonal and heptagonal defects[1] could explain the non-graphitizable character of carbon atoms in mGBs. It is possible that the structure of carbon atoms in mGBs could be similar to the predicted structure of non-graphitic amorphous carbons[73] and would thus be dependent on the density of carbon atoms in mGBs. To help visualize how the model represents graphitizable carbons, Fig. 5.1 provides a simplified overview of a possible configuration of LMOs and mGBs around a closed mesopore.

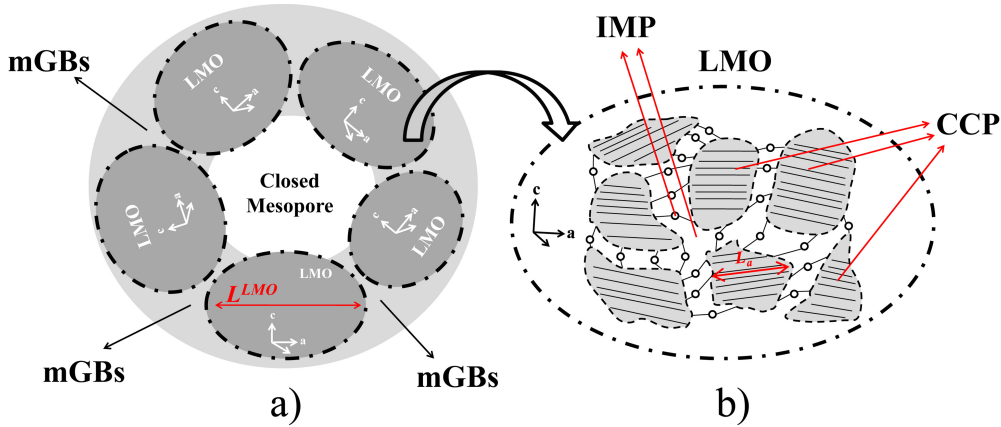


Figure 5.1 The cluster approach for the structure of turbostratic graphitizable carbons at the semi-coke stage : (a) Simplified represented of a possible arrangement of Local Molecular Orientation clusters (LMOs) and mesoscale grain boundaries (mGBs) around a closed mesopore. L^{LMO} is the average size of a LMO ; (b) Structure of a LMO consisting of the coke crystallite phase (CCP) , which includes all coke crystallites[56] (light grey) of the LMO, and of the intercrystalline matter phase (IMP), which includes all intercrystalline molecules (white circles) and the voids between the coke crystallites of the LMO. L_a is average the size of a coke crystallite in a LMO.

LMOs are graphitizable regions of variable graphitization potential (i.e. graphitizability). It is known[5] that the graphitizability of a given carbon is proportional to the average LMO size (defined with L^{LMO} in Fig. 5.1a). It has been well established[5, 36] that the average LMO size is the primary factor which determines the graphitizable/non-graphitizable nature of a given carbon. The average LMO size is primarily defined at the end of the transition from mesophase stage to the semi-coke stage (solidification step[161], ($T_{HT} \sim 800$ K)). Oberlin and Bonnamy reported[39] that the average LMO size is correlated to the ratio of crosslinking heteroatoms (e.g. oxygen and sulfur) over hydrogen atoms of carbon materials at the semi-coke stage. Carbons with lower ratios (high amount of hydrogen relative to sulfur and oxygen) develops larger LMOs and are thus more graphitizable than carbons with larger ratios. In

the case of graphitizable carbons (where the value of the average L^{LMO} is significant), it is proposed that there exist some critical L^{LMO} ($L^{LMO}_{threshold}$) which makes the following approximation (Eq. 5.1) valid :

$$n_C^{LMOs} \gg n_C^{mGBs} \quad ; \text{ for } L^{LMO} > L^{LMO}_{threshold} \quad (5.1)$$

In Eq. 5.1, n_C^{mGBs} is the total number of carbon atoms in the mGBs clusters, and n_C^{LMOs} is the total number of carbon atoms in the LMO clusters. $L^{LMO}_{threshold}$ is estimated from measurements of P_1 (strict graphitization degree[39] obtained from the modulation of 11 band) of graphitized carbons ($T_{HT} \sim 3000$ K) as a function of L^{LMO} measured at the semicoke stage. The reasoning behind this hypothesis is as follows. As L^{LMO} increases, if $L^{LMO}_{threshold}$ exists, a change in the behaviour of the function $P_1 = P_1(L^{LMO})$ at some critical value of L^{LMO} should be detectable (due to the contribution of the carbon atoms in mGBs becoming somewhat negligible to the overall graphitization process. Fig. 5.2 shows a drastic change in the first derivative of $P_1(L^{LMO})$ which reinforce the proposed existence of $L^{LMO}_{threshold}$ (derivatives estimated from the data of Lafdi et al.[163]). The present work proposes that the quasi-constant value of the derivative above ~ 40 nm is due to the graphitization behaviour being solely defined by the structural changes in LMOs, as there is just not enough atoms in mGBs for them to have a measurable impact on graphitizability. Eq. 5.1 is thus claimed to be valid if $L^{LMO} > 40$ nm (i.e. $L^{LMO}_{threshold} \sim 40$ nm). Graphitizable carbons typically[36] have $L^{LMO} > 50$ nm.

Within a LMO[161] (Fig. 5.1), as discussed in Section 5.1, the present model assumes a structure composed of an intercrystalline matter phase (IMP) and a coke crystallite phase (CCP). The IMP includes the cross-linking intercrystalline molecules (white circles in Fig. 5.1) and the voids between crystallites. Similar to the existence of $L^{LMO}_{threshold}$, there should also exist a critical crystallite size threshold $L_a^{threshold}$ which makes Eq. 5.2 a valid structural simplification. Based on previous experimental data[8], $L_a^{threshold}$ was evaluated[161] at ~ 2.5 nm. For typical graphitizable carbons[8, 41], $L_a > L_a^{threshold}$ if T_{HT} is greater than 1273.15 K.

$$n_C^{CCP} \gg n_C^{IMP} \quad ; \text{ for } L_a > L_a^{threshold} \quad (5.2)$$

In Eq. 5.2, n_C^{IMP} is the total number of carbon atoms in the IMP of a given LMO while n_C^{CCP} is the total number of carbon atoms in the CCP of the same LMO.

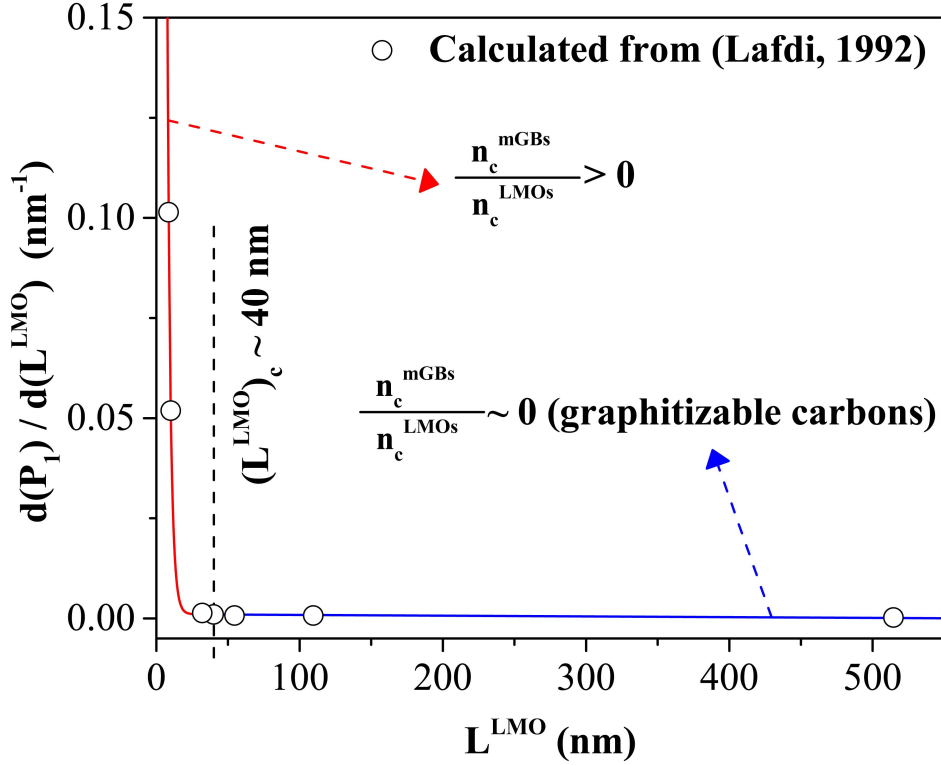


Figure 5.2 First derivative of the function $P_1 = P_1(L^{LMO})$ as a function of L^{LMO} . Derivative empirically calculated from the experimental data of Lafdi et al.[163]. The rapid decrease of the derivative up to $L^{LMO}_{threshold} \sim 40$ nm is interpreted as the consequence of the rapid decrease of the n_c^{mGBs}/n_c^{LMOs} ratio as L^{LMO} increases. Graphitizable carbons typically[36] have $L^{LMO} > 50$ nm.

5.3 The additive formalism for the Gibbs energy of graphitizable carbons

Having properly described how the present model defines the turbostratic order in graphitizable carbons (Section 5.2), it is possible to calculate the Gibbs energy of graphitizable carbons with an additive formalism. First, the average Gibbs energy of a graphitizable carbon per mole of carbon atoms (g_{GrC}) is defined with Eq. 5.3 :

$$g_{GrC} = y_C^{LMOs} \cdot g_{C-LMOs} + y_C^{mGBs} \cdot g_{C-mGBs} \quad (5.3)$$

In Eq. 5.3, y_C^{LMOs} is the molar fraction of carbon atoms in the LMO clusters, y_C^{mGBs} is the molar fraction of carbon atoms in the mGBs clusters, g_{C-LMOs} is the average Gibbs energy of carbon atoms in the LMO clusters (per mole of carbon atom in LMOs), and g_{C-mGBs} is the average Gibbs energy of carbon atoms in the mGBs clusters (per mole of carbon atom in mGBs). As stated in Section 5.2, Eq. 5.1 can be applied to graphitizable carbons

($L^{LMO} > L^{LMO}_{threshold}$). Thus, Eq. 5.3 simplifies to :

$$g_{GrC} \sim g_{C-LMOs} \quad (5.4)$$

The average Gibbs energy of carbon atoms in LMOs is defined with Eq. 5.5 :

$$g_{C-LMOs} = y_C^{IMPs} \cdot g_{C-IMPs} + y_C^{CCPs} \cdot g_{C-CCPs} \quad (5.5)$$

In Eq. 5.3, y_C^{IMPs} is the average molar fraction of carbon atoms in the IMPs of all LMOs, y_C^{CCPs} is the average molar fraction of carbon atoms in the CCPs of all LMOs, g_{C-IMPs} is the average Gibbs energy of carbon atoms in the IMPs (per mole of carbon atom in the IMPs), and g_{C-CCPs} is the average Gibbs energy of carbon atoms in the CCPs (per mole of carbon atom in the CCPs). If we assume $L_a > L_a^{threshold}$ (Eq. 5.2), Eq. 5.5 simplifies to :

$$g_{C-LMOs} \sim g_{C-CCPs} \quad (5.6)$$

Thus, for a graphitizable carbon, the following approximation can be made :

$$g_{GrC} \sim g_{C-CCPs} \quad ; \text{ for } L_a > L_a^{threshold} \text{ and } L^{LMO} > L^{LMO}_{threshold} \quad (5.7)$$

Overall, for the case of graphitizable carbons, the Gibbs energy expression per mole of carbon atoms can be simplified to the Gibbs energy of coke crystallites per mole of carbon atoms in the CCPs (g_{C-CCPs}). g_{C-CCPs} is calculated with Eq. 5.8 :

$$g_{C-CCPs} = h_{cc} - T \cdot s_{cc} \quad (5.8)$$

In Eq. 5.8, h_{cc} is the enthalpy of carbon atoms in the CCPs (per mole of carbon), and s_{cc} is the entropy of carbon atoms in the CCPs (per mole of carbon). h_{cc} and s_{cc} are respectively calculated with Equations 5.9 and 5.10 :

$$h_{cc} = h_{graphite} + h_{inter} + h_{a-defects} + \Omega(h_{ps} + h_{bs}) \quad (5.9)$$

$$s_{cc} = s_{graphite} + s_{inter} + s_{a-defects} + \Omega(s_{ps} + s_{bs}) \quad (5.10)$$

In Eq. 5.9, $h_{graphite}$ is the relative enthalpy of perfect graphite, h_{inter} is the interplanar graphe-

nic enthalpy, $h_{a-defects}$ is the enthalpy contribution of topological defects, h_{ps} is the enthalpy contribution of the prismatic surface of coke crystallites, and h_{bs} is the enthalpy contribution of the basal surface of coke crystallites. In Eq. 5.10, $s_{graphite}$ is the absolute entropy of perfect graphite, s_{inter} is the interplanar graphenic entropy, $s_{a-defects}$ is the entropy contribution of topological defects, s_{ps} is the entropy contribution of the prismatic surface of coke crystallites, and s_{bs} is the entropy contribution of the basal surface of coke crystallites. In Equations 5.9 and 5.10, Ω is the *Graphitization Order Parameter*. The different contributions to h_{cc} and s_{cc} are detailed below (Sections 5.3.1 to 5.3.6).

5.3.1 Perfect graphite relative enthalpy and absolute entropy (respectively $h_{graphite}$ and $s_{graphite}$)

It is well known that perfect graphite is defined as a defect-less graphite structure where L_a and L_c are equal de ∞ and where $d_{002} = 0.3354$ nm. The relative enthalpy ($h_{graphite}$) and absolute entropy ($s_{graphite}$) are respectively calculated with Equations 5.11 and 5.12 :

$$h_{graphite} = h_{graphite}(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15 \text{ K}}^T C_{p,graphite} dT \quad (5.11)$$

$$s_{graphite} = s_{graphite}(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15 \text{ K}}^T \frac{C_{p,graphite}}{T} dT \quad (5.12)$$

In Equations 5.11 and 5.12, $h_{graphite}(298.15 \text{ K})$ and $s_{graphite}(298.15 \text{ K})$ are the reference terms for the enthalpy and entropy of perfect graphite. $C_{p,graphite}$ is the heat capacity of perfect graphite. $h_{graphite}$, $s_{graphite}$ and $C_{p,graphite}$ are taken from a previous critical assessment[116] based on experimental thermodynamic data of various high perfection graphites which have significant L_a and L_c values (high perfection graphites approach perfect properties).

5.3.2 Contribution of topological defects on the Gibbs energy of graphitizable carbons

Topological defects (i.e. intralayer defects) are structural imperfections located in the inner structure of the graphenic planes of coke crystallites. Examples[93] of such topological imperfections include the Dienes defect, the Thrower defect and the Stone-Wales defect. In their Editorial[93] to the Carbon Journal, Monthieux and Charlier recommended that the double pentagon-heptagon pair defect, commonly referred to as the Stone-Wales defect in the literature, be instead called the Dienes defect. This recommendation aimed at recognizing that it was Dienes[90] who first conceptualized the double pentagon-heptagon pairs as a saddle

point in a proposed self-diffusion mechanism for graphite. They also recommended that the double pentagon-hexagon pair defect is referred to as the Stone-Wales defect and that the single pentagon-heptagon pair defect is referred to as the Thrower defect. It is known[80] that the presence of pentagons and heptagons in graphitic structures may cause curvature in the graphenic planes. However, some defect configurations, such as the Dienes defect, are known[91] to generate little to no curvature in graphenic planes and are often modelled as simple two-dimensional in-plane defects. The type and concentration of each defect defines the magnitude of both the $h_{a-defects}$ and $s_{a-defects}$ terms. The present model assumes that two central mechanisms could generate topological defects in coke crystallites during heat treatment :

- The primary carbonization process[5] : topological defects are generated inside the coke crystallites due to the imperfect transition from the mesophase stage to the semi-coke stage (solidification step[161]).
- The merging and flattening process[161] : between T^0_i and T_c , coke crystallites merge through the densification of intercrystalline matter. Under specific conditions, this merging process may be imperfect and thus result in merged crystallites with increased concentrations (per mole of carbon atoms) of topological defects relative to their non-merged state.

Concerning the first mechanism, it must be stated that the present work limits its scope to the modelling of graphitizable carbons following the end of the primary carbonization process. It is thus not the aim of this work to discuss the formation of topological defects in coke crystallites by the first mechanism (the solidification step). Hence, for T between ~ 800 K (semi-coke stage) and T^0_i (start of the merging and flattening process), coke crystallites with no topological defects are assumed ($h_{a-defects} = 0$ and $s_{a-defects} = 0$). The second mechanism, the merging and flattening process ($T > T^0_i$), may also generate various topological defects if the reaction pathways (i.e. the kinetics of the merging process) produces imperfect coalesced structures (where the hypothetical perfect merging would result in graphite-density merged crystallites). Non-planar (high energy) topological defects actively distort the graphene layers of merged coke crystallites. This lowers the density of the merged structure. The formation of such distortions (and associated topological defects) in graphitizable carbons has been reported[9] for samples following high-temperature heat treatment above ~ 1750 K, suggesting $T^0_i \sim 1750$ K. Section 5.3.4 further discusses the topic of T^0_i . Determining the concentration of each type of topological defects in carbon materials by imperfect merging and flattening is a complex endeavour beyond the scope of a simple thermodynamic model. However, the average contribution of topological defects should be inversely proportional to the true density of a carbon material following the merging pro-

cess at a given T ($T_i^0 < T < T_c$). Specifically, high concentrations of distorting defects are expected to lower the density of the merged structure. Graphitizable carbons develop true density values following high-temperature heat treatment ($T > \sim 1750$ K) reasonably close[8] to perfect graphite density. Hence, few topological defects should be generated by the merging and flattening process of graphitizable carbons and any generated defects should be quasi-two-dimensional (e.g. the Dienes defect). The average thermodynamic contribution of topological defects in graphitizable carbons should thus be negligible.

Hence, to simplify the present model for the case of graphitizable carbons, the entropy and enthalpy contributions of topological defects due to both the primary carbonization and the merging and flattening processes are neglected ($h_{a-defects} \sim 0$ and $s_{a-defects} \sim 0$). Critical to note, $h_{a-defect}$ and $s_{a-defect}$ in non-graphitizable carbons could be non-negligible contributions due to the inherent lower true density[8] of such carbons following high-temperature heat treatment.

5.3.3 Interplanar graphenic enthalpy (h_{inter}) and entropy (s_{inter})

The interplanar graphenic enthalpy and entropy are defined as the increase in enthalpy (h_{inter}) and entropy (s_{inter}) due to the increased average distance between the graphenic planes of coke crystallites ($d_{002} > 0.3354$ nm) relative to perfect graphite ($d_{002} = 0.3354$ nm). Both terms are derived from Eq. 5.13 which can calculate[164] the elastic energy (E_{33}) due to this specific deformation of a coke crystallite in the c direction :

$$E_{33} = \frac{1}{2} V_m C_{33} (\epsilon_{33})^2 \quad (5.13)$$

In Eq. 5.13, V_m is the molar volume of graphite ($V_m = 7.965 \times 10^{-6}$ m³ per mol of C), and C_{33} is the elastic constant of graphite associated to a deformation in the c direction of the plane orthonormal to the c direction. ϵ_{33} is the strain of the coke crystallite due to the deformation in the c direction and is defined with Eq. 5.14 :

$$\epsilon_{33} = \frac{d_{002} - d_{002,graphite}}{d_{002,graphite}} \quad (5.14)$$

In Eq. 5.14, d_{002} is the average interlayer spacing of a coke crystallite and $d_{002,graphite}$ is the interlayer spacing of perfect graphite[56] ($d_{002,graphite} = 0.3354$ nm). In the present model, the contribution of the temperature dependence of V_m to the elastic energy is assumed to be negligible. For $T > 298.15$ K, C_{33} can be approximated[164] with a linear dependence of the following form :

$$C_{33}(T) = C_{33}^0 - C'_{33} \cdot T; \quad \text{for } T > 298.15 \text{ K} \quad (5.15)$$

In Eq. 5.15, C_{33}^0 is the zero value of the assumed linear dependence and C'_{33} is the slope of the linear dependence. Nihira and Iwata[165] reported values for $C_{33}(T)$ between 0 and 1800 K. From their data, C_{33}^0 and C'_{33} are respectively evaluated at 3.75×10^{10} Pa and 5×10^6 Pa K⁻¹. Combining Equations 5.13 and 5.15, one can develop the linear dependence of E_{33} as a function of T ($E_{33} = A - B \cdot T$). The linear dependence of E_{33} is similar in form to a general Gibbs energy expression ($G = H - S \cdot T$). Hence, by analogy, the enthalpy and entropy contributions of E_{33} (respectively h_{inter} and s_{inter}) can be written as follows :

$$h_{inter} = \frac{1}{2} V_m (C_{33}^0) (\epsilon_{33})^2 [=] \text{ J (mol of carbon)}^{-1} \quad (5.16)$$

$$s_{inter} = \frac{1}{2} V_m (C'_{33}) (\epsilon_{33})^2 [=] \text{ J K}^{-1} \text{ (mol of carbon)}^{-1} \quad (5.17)$$

For the sake of validation, Fig. 5.3 compares the calculated h_{inter} values with the DFT (density functional theory) calculations of Gobre[166]. The present work and the calculations of Gobre are found to be in reasonable agreement (considering the simplifications used in the present work) over a range of d_{002} values typical of graphitizable carbons[161].

5.3.4 The Graphitization Order Parameter (Ω) of LMOs

The previous Gibbs energy model for coke crystallites by Ouzilleau et al.[56] assumed individual idealized coke crystallites as entirely independent from each other (i.e. no relative intercrystalline cross-linking). However, as discussed in Section 5.1, this past model proved problematic as it was in disagreement with the high-temperature graphitization process ($T \geq T_c$). To correct this previous model[56], the SOST model[161] was developed. A key postulate of SOST model is that relative coke crystallite independence is progressively lost in a given LMO (Local Orientation Domain[36]), down to total mutual dependence at $T \geq T_c$ (due to complete intercrystalline matter removal by densification). As previously stated, this process[161] manifests through the progressive merging (and flattening) of coke crystallites from an onset temperature T_i^0 up to T_c . The extended model presented here defines the Ω parameter to account for this phenomena. If the crystallites are fully independent (no merging), Ω is equal, by definition, to 1 ($T \geq T_i^0$). For mutually dependent crystallites ($T_c \geq T$), Ω is equal to 0. Inspired by the SOST model, values of Ω in the critical region where significant merging occurs ($T_i^0 \leq T \leq T_c$) are calculated with Equations 5.18, 5.19 and 5.20 :

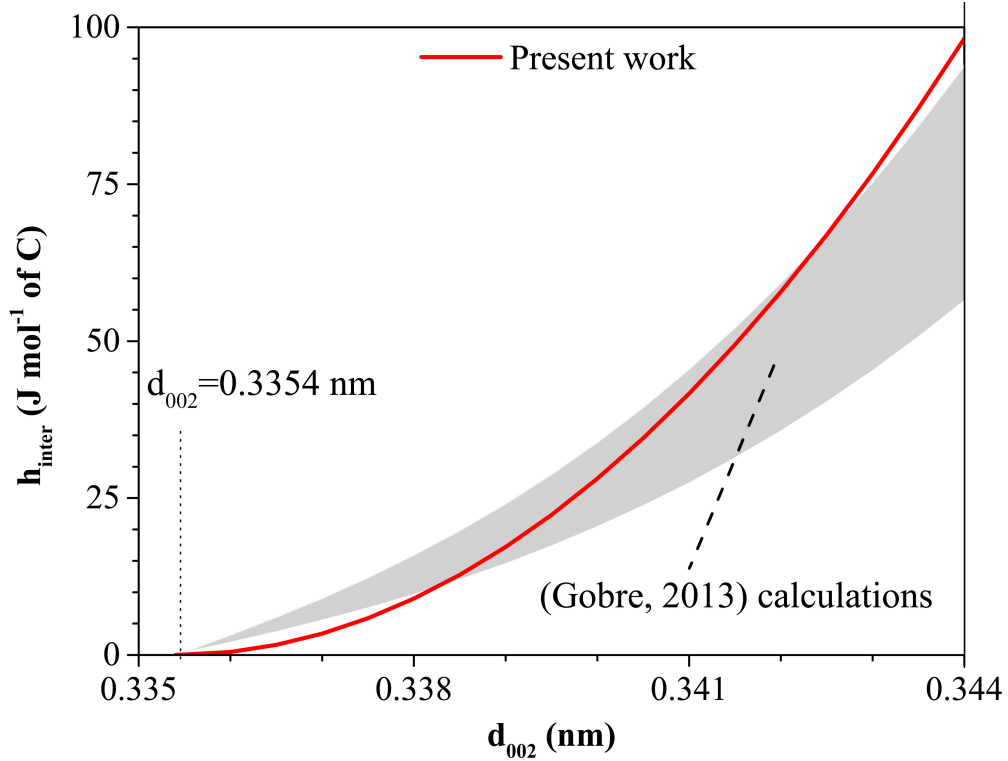


Figure 5.3 Calculated values of h_{inter} with Eq. 5.16 compared with the values derived from the work of Gobre[166]. Values are calculated for typical d_{002} of graphitizable carbons[161].

$$\Omega = 1 \quad ; \text{ for } T < T_i^0 \quad (5.18)$$

$$\Omega = 1 + \int_{T_i^0}^T \theta_c \left(\left| \frac{T}{T_c} - 1 \right|^\beta - \gamma \right) dT \quad ; \text{ for } T_i^0 \leq T \leq T_c \quad (5.19)$$

$$\Omega = 0 \quad ; \text{ for } T_c < T \quad (5.20)$$

In Eq. 5.19, β and γ are the critical parameters of the merging and flattening process of graphitizable carbons and are valued[161] at -0.2 and 0.8 . These theoretical critical parameters well described the merging process of graphitizable carbons in terms of d_{002} [161], electrical resistivity[161] and thermal diffusivity[161]. T_c is the critical temperature which marks the end of the merging process. It was evaluated[161] at 2550 ± 50 K. The last two parameters of Eq. 5.19, T_i^0 and θ_c can be theoretically calculated based on the following fundamental properties of the Graphitization Order Parameter (Equations 5.21 and 5.22) :

$$\frac{d(\Omega[T_i^0])}{dT} = 0 \quad (5.21)$$

$$\Omega[T_c] = 0 \quad (5.22)$$

Eq. 5.21 states that the derivative of Ω must be equal to 0 at $T = T_i^0$ as, by definition, the merging process occurs at $T > T_i^0$. Also, by definition, the Graphitization Order Parameter must be equal to 0 if $T = T_c$ (Eq. 5.22). Considering the theoretical values[161] for the critical parameters of the merging process ($\beta = -0.2$ and $\gamma = 0.8$), the previously evaluated[161] critical temperature ($T_c = 2550 \pm 50$ K) and the defined properties of Ω (Equations 5.21 and 5.22), T_i^0 and θ_c are respectively evaluated at 1715 ± 35 K and $-3.83 \times 10^{-3} \pm 7.5 \times 10^{-5}$. Of interest, the predicted T_i^0 is reasonably close to the reported[36] experimental onset temperature for independent crystallite merging (1750 ± 100 K) and the formation of distortions[9] in graphitizable carbons following heat treatment (as discussed in Section 5.3.2). Fig. 5.4 presents values of Ω for various temperatures and T_c values.

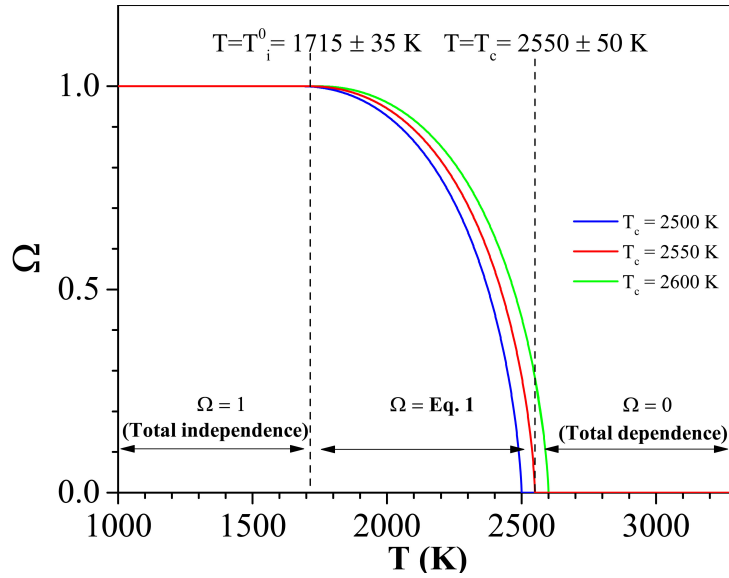


Figure 5.4 Ω parameter inspired from the SOST[161] model. It represents the proportion of independent coke crystallites ($1 =$ totally independent) during a temperature-driven merging and flattening process for various values of T_c (and associated values of T_i^0 and θ_c).

The Graphitization Order Parameter can reproduce the heat treatment temperature dependence ($T_i^0 < T < T_c$) of d_{002} of graphitizable carbons. To do so, Eq. 5.23 is defined to calculate Ω as a function of a chosen graphitization-dependent structural parameter (in the case of Eq. 5.23, d_{002}) :

$$\Omega = 1 - \frac{d_{002}(T^0_i) - d_{002}(T)}{d_{002}(T^0_i) - d_{002}(T_c)} \quad (5.23)$$

In Eq. 5.23, $d_{002}(T^0_i)$ is the value of d_{002} following heat treatment at $T = T^0_i$ and $d_{002}(T_c)$ is the d_{002} value following heat treatment at T_c . Both parameters are arbitrarily selected to produce the best fit of the experimental for the $d_{002}(T)$ data. Fig. 5.5 presents an example of how to apply Eq. 5.23 to model $d_{002}(T)$ data based on the work of Rannou et al.[117] (where $d_{002}(T^0_i) = 0.3433$ nm and $d_{002}(T_c) = 0.3391$ nm).

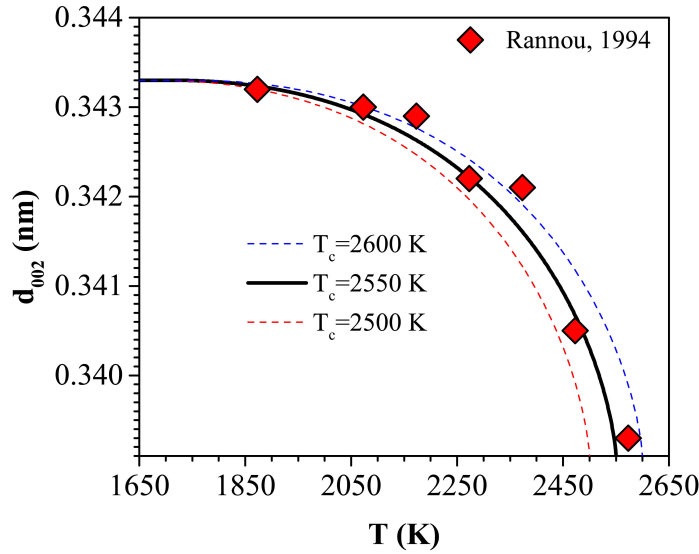


Figure 5.5 Example for the application of Eq. 5.23 to compare the calculated d_{002} from the Graphitization Order Parameter Ω (Eq. 5.19) and the experimental measurements of Rannou et al.[117] ($R^2 = 0.94$). The calculations are presented for various values of T_c (2550 ± 50 K) and associated values of T^0_i (1715 ± 35 K) and θ_c ($-3.83 \times 10^{-3} \pm 7.5 \times 10^{-5}$). To fit the data of Rannou et al, $d_{002}(T^0_i) = 0.3433$ nm and $d_{002}(T_c) = 0.3391$ nm in Eq. 5.23.

5.3.5 Prismatic surface enthalpy (h_{ps}) and entropy (s_{ps})

The prismatic surface enthalpy is defined as the increase in enthalpy of carbon atoms in coke crystallites, relative to a perfect graphite structure, due to the presence of the prismatic surface (surface perpendicular to the a direction in a coke crystallite[161]). h_{ps} is calculated with Eq. 5.24 :

$$h_{ps} = h_{ouz} - h_{graphite} [=] \text{ J (mol of carbon)}^{-1} \quad (5.24)$$

In Eq. 5.24, h_{ouz} is the enthalpy of carbon atoms in coke crystallites calculated by the previous

iteration of the coke crystallite thermodynamic model[56] and $h_{graphite}$ is the enthalpy of carbon atoms in perfect graphite calculated by Eq. 5.11. In the previous Gibbs energy model for coke crystallites[56], all contributions to the thermodynamic properties (enthalpy and entropy) of coke crystallites, except the one from the prismatic surface, were neglected. Thus, by subtracting the enthalpy of perfect graphite carbon atoms from this previously calculated coke crystallite enthalpy (as previously shown[161]), h_{ps} is obtained.

To calculate s_{ps} , the Gibbs energy contribution of the prismatic surface must first be defined with Eq. 5.25 :

$$g_{ps} = h_{ps} - T \cdot s_{ps} [=] \text{ J (mol of carbon)}^{-1} \quad (5.25)$$

By definition[161], at $T = T_c$, Eq. 5.25 yields 0 (density of the CCP is equal to the density of the IMP). Thus, the entropy of the prismatic surface can be calculated with Eq. 5.26 (where $T_c = 2550 \text{ K} \pm 50 \text{ K}$).

$$s_{ps} = \frac{h_{ps}}{T_c} [=] \text{ J (mol of carbon)}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (5.26)$$

5.3.6 Basal surface enthalpy (h_{bs}) and entropy (s_{ps})

Similar to h_{ps} , the basal surface enthalpy (h_{bs}) is the increase in enthalpy of carbon in coke crystallites relative to perfect graphite due to the contribution of the upper and lower basal surfaces of coke crystallites (surface perpendicular to the c direction in a coke crystallite[56]). h_{bs} is calculated with Eq. 5.27 :

$$h_{bs} = a_{basal} \cdot h_{abra} [=] \text{ J (mol of carbon)}^{-1} \quad (5.27)$$

In Eq. 5.27, h_{abra} is the basal surface enthalpy previously calculated by Abrahamson[112] ($h_{abra} = 0.1632 \text{ J m}^{-2}$). a_{basal} is the specific basal surface of a crystallite which is calculated with Eq. 5.28 :

$$a_{basal} = 2 \cdot A \cdot \left[\frac{3}{8} \cdot (L_a)^2 \cdot \tan\left(\frac{\Pi}{3}\right) \right] \cdot \frac{1}{n_C} [=] \text{ m}^2 \text{ (mol of carbon)}^{-1} \quad (5.28)$$

In Eq. 5.28, A is the Avogadro constant, L_a is the size of a coke crystallite[56] (see Fig. 5.1), and n_C is the average number of moles of carbon atoms in one mole of coke crystallites calculated with the following average mass balance equation[167] :

$$n_C = 6 \cdot \left(\frac{L_a}{2 \cdot D_{aa}} \right)^2 \cdot \frac{L_c}{d_{002}} [=] (\text{mol of carbon}) (\text{mol of crystallite})^{-1} \quad (5.29)$$

In Eq. 5.29, D_{aa} is the lattice constant[56] of graphite ($D_{aa} = 0.2461 \text{ nm}$). As for the entropy contribution of the basal surface (s_{ps}), similar to s_{ps} , it is calculated with Eq. 5.30 (as the Gibbs energy contribution of the basal surface is also zero by definition[161] at $T = T_c$) :

$$s_{bs} = \frac{h_{bs}}{T_c} [=] \text{ J (mol of carbon)}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (5.30)$$

5.4 Results and discussion

As stated in Section 5.1, the goal of this paper is to produce a corrected Gibbs energy calculation procedure for the case of graphitizable carbons (g_{GrC}) above and below the graphitization threshold of $2550 \text{ K} \pm 50 \text{ K}$. Eq. 5.7 showed that g_{GrC} could be approximated with the Gibbs of coke crystallites (g_{C-CCPs}) for graphitizable carbons. Hence, solving Eq. 5.8 (and associated Equations 5.9 and 5.10 for h_{cc} and s_{cc}) calculates the Gibbs energy of a graphitizable carbon above and below T_c . However, prior to solving this equation, the independent variables of the system must be defined. Equations 5.9 and 5.10, the fundamental equations of the model, defined nine variables : $h_{graphite}$, $s_{graphite}$, h_{inter} , s_{inter} , $h_{a-defects}$, $s_{a-defects}$, h_{ps} , s_{ps} , h_{bs} , s_{bs} and Ω .

The independent variable of $h_{graphite}$ and $s_{graphite}$ is the temperature of the system (T). As previously discussed (Section 5.3.2), $h_{a-defects}$ and $s_{a-defects}$ were neglected for the case of graphitizable carbons. The independent variables of h_{ps} , s_{ps} , h_{bs} and s_{bs} are L_a and L_c . The independent variable of h_{inter} and s_{inter} is d_{002} . Finally, the independent variable of Ω is T . The present calculation procedure aims at calculating g_{C-CCPs} (which approximates g_{GrC}) as a function of T and L_a . Two simplifying assumptions are needed to achieve this goal :

- A simplified coke crystallite structure where $L_a \sim L_c$ is considered[56].
- Within the LMO, d_{002} is correlated[36] to L_a . We arbitrarily define Eq. 5.31 (based on the data of Iwashita and Inagaki[121]) to model this correlation. Eq. 5.31 is valid for carbon materials with large LMOs ($L^{LMO} > L^{LMO}_{threshold}$).

$$d_{002} = d_{002-graphite} + A_1 \cdot \exp(R_1 \cdot L_a) \quad ; \text{ for } L^{LMO} > L^{LMO}_{threshold} \quad (5.31)$$

In Eq. 5.31, $d_{002-graphite}$ is the interlayer spacing of perfect graphite ($d_{002-graphite} = 0.3354 \text{ nm}$). A_1 and R_1 are adjustable parameters whose value is selected to reproduce best the $d_{002}(L_a)$

data ($R^2 = 0.92$) of Iwashita and Inagaki[121] ($A_1 = 0.01029$ and $R_1 = -0.02944$). In Section 5.2, $L^{LMO}_{threshold}$ was estimated at ~ 40 nm. With these assumptions, the following procedure calculates g_{C-CCPs} ($\sim g_{GrC}$) :

Critical results obtained from this methodology are presented in Figures 5.7, 5.8 and 5.9. In Fig. 5.7, values of g_{GrC} obtained by Eq. 5.7 are presented for $T_c = 2550$ K (with T_c -dependent parameters $T^0_i = 1715$ K and $\theta_c = -3.83 \times 10^{-3}$). g_{GrC} is found to agree with the irreversible graphitization process, i.e. a positive ΔL_a always results in a negative Δg_{cc} for all T (spontaneous graphitization transformation). In Fig. 5.7, the graphitization process is implicitly represented through irreversible "jumps" from one high Gibbs energy state (an *iso-L_a*, *iso-d₀₀₂* line) to a more negative Gibbs energy state (higher L_a and lower d_{002}). However, due to this *iso-L_a* and *iso-d₀₀₂* restriction, it is concluded that the present thermodynamic model is unable to explicitly treat graphitization. The irreversible nature of the merging process between T^0_i and T_c is due to the metastable nature of the LMO (LMO is not an equilibrium phase). This explains why the merging process does not occur when cooling a high-temperature carbon from $T > T_c$ to $T < T_c$. Only processes with negative change in Gibbs energy occur spontaneously.

Fig. 5.8 presents the sensitivity of g_{GrC} to the most significant adjustable parameter of the model ; T_c (Section 5.3.4). As can be seen from Fig. 5.8, the error due to the uncertainty[161] of T_c of 50 K is rather small (± 1.25 kJ (mole of carbon) $^{-1}$). The origin of this uncertainty stems from the variable s_{ps} (Eq. 5.26). Indeed, a higher T_c value will result in a smaller s_{ps} value which will lower the calculated value of s_{cc} by Eq. 5.10. Smaller s_{cc} values results in more positive values for g_{C-CCPs} ($\sim g_{GrC}$) relative to results obtained from calculations with lower T_c values.

Finally, Fig. 5.9 compares the calculation of g_{GrC} from Eq. 5.7 based on the calculation of h_{cc} and s_{cc} from Equations 5.9 and 5.10 and based on the previous coke crystallite model [56]. The present model improves on the previous approach[56] as it does not predict a Gibbs energy for graphitizable carbons more negative than the Gibbs energy of perfect graphite[116] above T_c . This is a significant improvement as it was claimed[56] that this problematic hindered the previous model validity. The present thermodynamic model for g_{GrC} integrates the T_c parameter ($T_c = 2550$ K) coherently with the SOST model[161], the previous Ouzilleau model[56] and the Abrahamson model[112] to draw a clearer picture of its implication on the graphitization process.

1. Initialisation :
 - Set T and L_a .
 - Set $L_a = L_c$.
 - Set d_{002} with Eq. 5.31.
 - Set $h_{a-defects} = 0$ and $s_{a-defects} = 0$ (Suppose defect-free coke crystallites).
2. Calculate :
 - $h_{graphite}$ and $s_{graphite}$ with Equations 5.11 and 5.12.
 - h_{inter} and s_{inter} respectively with Equations 5.16 and 5.17.
 - Ω with Equations 5.18, 5.19 or 5.20.
 - h_{ps} and s_{ps} respectively with Equations 5.24 and 5.26.
 - h_{bs} and s_{bs} respectively with Equations 5.27 and 5.30.
 - h_{cc} and s_{cc} respectively with Equations 5.9 and 5.10.
 - g_{C-CCPs} with Eq. 5.8.
3. If $L_a > L_a^{threshold}$ and $L^{LMO} > L^{LMO}_{threshold}$:
 - Then : $g_{GrC} = g_{C-CCPs}$.

Figure 5.6 Algorithm of calculation for the Gibbs energy ($G = H - T \cdot S$) of graphitizable carbons (g_{GrC}) as a function of T and L_a .

5.5 Conclusion

A corrected thermodynamic model for the Gibbs energy of graphitizable carbons was presented. This model improved on a previous approach[56], based on an idealized coke crystallite structure, which was limited to the calculation of the Gibbs energy of graphitizable carbon below the temperature threshold of ~ 2550 K (T_c). The present corrected model includes new contributions to the Gibbs energy model which were neglected in the prior iteration of the model[56]. These contributions are the interplanar graphenic enthalpy and entropy, the basal surface enthalpy and entropy contributions and the Graphitization Order Parameter. The Graphitization Order Parameter represents the contribution to the Gibbs energy of graphitizable carbons of the progressive merging and flattening of coke crystallites between T_i^0 and T_c occurring inside the LMOs (this process is fundamentally irreversible).

With the new model, Gibbs energy calculations are consistent with the high-temperature graphitization process (heat treatment temperatures above T_c) as a positive change in L_a (growth of crystallites inside a LMO) always results in a negative change in Gibbs energy for the carbon atoms in the LMO (negative Gibbs energy change = spontaneous process). The modifications brought by the present model over the previous iteration of the model[56] do not significantly affect the quality of the previous predictive calculations (high-temperature dehydrogenation, Gibbs energy difference between coke and graphite) which validated the

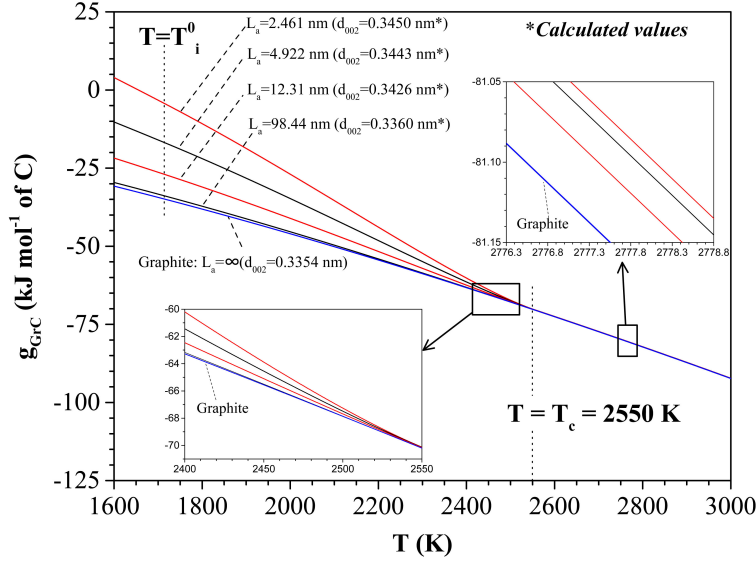


Figure 5.7 The corrected Gibbs energy of defect-free graphitizable carbons (g_{GrC}) estimated from Eq. 5.7 with $T_c = 2550$ K. These calculations are valid for carbon materials where $L_a > L_a^{threshold}$ ($L_a^{threshold} \sim 2.5$ nm) and $L_{LMO} > L_{LMO}^{threshold}$ ($L_{LMO}^{threshold} \sim 40$ nm). d_{002} values are calculated with Eq. 5.31. For $T_c = 2550$ K, $T_i^0 = 1715$ K and $\theta_c = -3.83 \times 10^{-3}$. g_{GrC} is implicitly compatible with the irreversible graphitization process as a positive ΔL_a (correlated to a negative Δd_{002}) *always* results in a negative Δg_{GrC} for all T .

previous model (less than 1 % deviation). This means that the present model (which has a correct high-temperature behaviour) is also validated by the lower temperature experimental data called upon to validate the previous model[56]. This is due to the fact that the validation data used previously[56] was limited to temperatures below T_i^0 (~ 1700 K). Gibbs energy calculations below T_i^0 with the present model are essentially the same (Fig. 5.9) as the ones obtained from the previous thermodynamic model[56] as the differences between the two models only manifest at higher temperatures ($T > 2000$ K).

Despite its improvement, the present model remains restricted to calculations of the Gibbs energy with constant L_a values (and thus constant d_{002} values). As discussed previously[56], it is possible with this assumption to define an idealized geometry for coke crystallites as a function of the independent variable L_a which is the first modelling step when calculating the Gibbs energy of such constructions. The present model is not able to explicitly treat the graphitization process (where L_a would be a dynamic temperature-dependent variable in an explicit description). A similar reasoning would apply to the contribution of topological defects. Given the present model limitation, graphitization can only be described as irreversible "jumps" from one Gibbs energy line (calculated for a given fixed value of L_a) to a more negative fixed L_a line for a given temperature. This representation does not provide

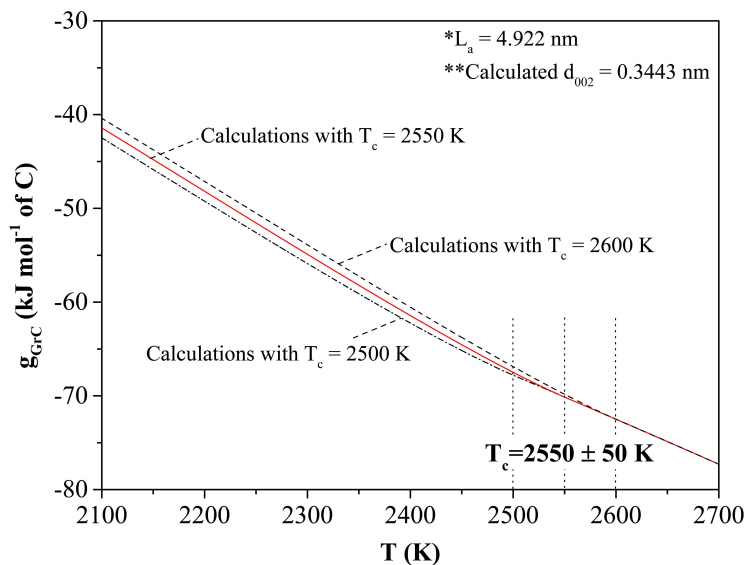


Figure 5.8 The corrected Gibbs energy of defect-free graphitizable carbons (g_{GrC}) estimated from Eq 5.7 with $T_c = 2550 \pm 50$ K. d_{002} values is calculated with Eq. 5.31. The impact of the uncertainty of T_c on g_{GrC} is only significant for the calculation of s_{ps} with Eq. 5.26. The maximal error on g_{GrC} is valued at ~ 1.25 kJ (mole of carbon) $^{-1}$.

any hindsight on the explicit mechanism of graphitization (how the structure irreversibly actually reconfigures from one constant L_a value line to another more negative constant L_a value line). More data on the graphitization mechanism is thus required.

5.6 Acknowledgements

We would like to thank Dr.Marc Monthieux, Dr.Roland Pellenq and Dr.Sylvie Bonnamy for valuable scientific discussions. This project was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, Alcoa, Hydro Aluminium, Constellium, Rio Tinto Alcan and the FRQNT.

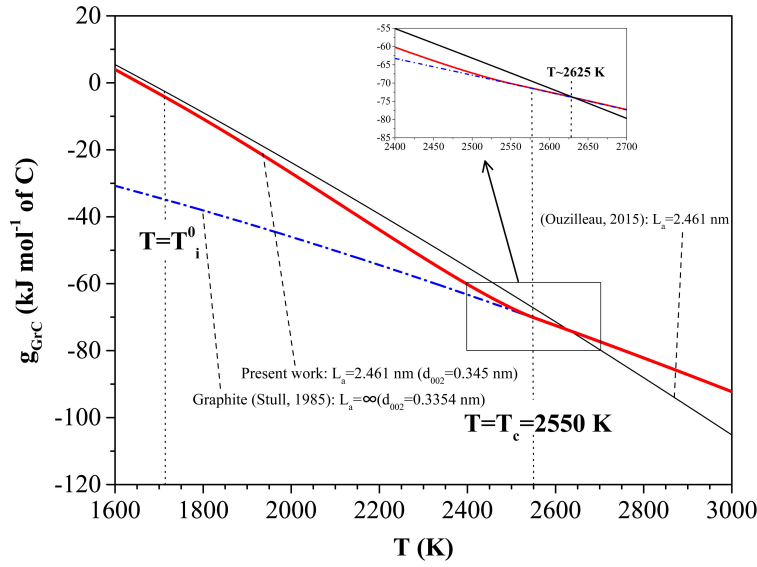


Figure 5.9 Comparison of the calculated g_{GrC} values from Eq.5.7 based on the present modified coke crystallite model (Equations 5.9 and 5.10) and previous coke crystallite model[56]. For $T_c = 2550$ K, $T_i^0 = 1715$ K and $\theta_c = -3.83 \times 10^{-3}$. Gibbs energy of perfect graphite taken from Stull[116]. The present model is consistent with the high-temperature graphitization process as $g_{GrC} > g_{graphite}$ (where $g_{graphite}$ is the Gibbs energy of perfect graphite) for all temperatures. The previous model[56] was not consistent with the graphitization process as $g_{GrC} < g_{graphite}$ at high temperatures ($T > T_c$). d_{002} values are calculated with Eq. 5.31

CHAPITRE 6 ARTICLE 3 : WHY SOME CARBONS MAY OR MAY NOT GRAPHITIZE ? THE POINT OF VIEW OF THERMODYNAMICS

Philippe Ouzilleau, Aïmen E. Gheribi, Patrice Chartrand, Gervais Soucy and Marc Monthieux

Submitted to Carbon November 2018

Abstract : The Ultimate Graphitizability (η_g) is calculated from the average interlayer spacing (d_{002}) of a graphenic carbon following graphitization at T_e^0 (heat treatment temperature $T \sim 3400$ K). η_g can be estimated with a first-order non-homogeneous differential equation model assuming a topological graphitization mechanism in the temperature range T_i^0 (~ 1700 K) to T_e^0 . Two independent variables need to be defined to calculate η_g : $d_{002}(T_\alpha)$ and $d_{002}(T_\beta)$. T_α and T_β are arbitrarily selected temperatures between T_i^0 and the graphitization temperature threshold T_c (2550 ± 50 K). From there, the Graphitization Order Parameter (Ω) can accurately calculate the structural function $d_{002}(T)$ of various graphitizable and non-graphitizable carbons in the range T_i^0 to T_e^0 . In order to better understand the experimental parameters affecting $d_{002}(T_\alpha)$ and $d_{002}(T_\beta)$, experimental carbonization/graphitization results are presented for the case of some graphitizable carbons. Results suggest that $d_{002}(T_\alpha)$ and $d_{002}(T_\beta)$ can be correlated to chemical and structural properties of graphenic carbons following the end of primary carbonization.

6.1 Introduction

Franklin[8, 46] is credited[11] as one of the first authors to propose conceptual model for the thermal graphitization process. Thermal graphitization is defined as the development of graphitic order from initially non-graphitic carbons through high temperature heat treatment. While Franklin's model undeniably provided a good premise to understand some of the fundamentals of the graphitization process, other models were subsequently proposed[9, 12, 43, 79, 168]. One key model was presented by Oberlin et al.[6, 9, 37, 39, 75, 169, 170]. Essentially, this model suggested that the graphitization of carbons proceeds through the progressive ordering, with increasing heat treatment temperature (T_{HT}), of carbon atom clusters named LMOs (Local Molecular Orientation clusters). LMOs are ensembles of mutually well-oriented graphenic crystallites (the conceptualisation of these crystallite taking strong inspiration from Franklin's model). Oberlin's model key contribution is the finding that the average size of the LMOs, which is correlated to the heteroatoms (e.g. oxygen) over

hydrogen atoms ratio following heat treatment of a precursor carbon at $\sim 673\text{-}873\text{ K}$, is a key factor to graphitizability. Graphitizability is defined as the ability of carbons to produce an improved graphitic structure following high temperature heat treatment. Carbons with low ratios develop larger LMOs and thus possess a higher graphitizability than carbons with high ratios. Carbons with low graphitizability are classified as non-graphitizable carbons while high graphitizability carbons are classified as graphitizable carbons. According to Oberlin's approach, all graphenic carbons, regardless of graphitizability, are composed of these LMOs. Differences in the average LMO size explain the variable graphitizability of one carbon material compared to another. The graphitizability of a carbon is thus primarily defined by the average LMO size of the material. This approach has been criticized by Harris[11] on the basis that it did not clearly explain how the size of the LMOs could be related to the non-graphitizability of some carbons. Harris[11] proposed that non-graphitizable carbons are instead composed of fullerene-related structures. It was suggested that the presence of strong curvatures[11, 79, 162] in such structures could explain the non-graphitizability of non-graphitizable carbons. Both perspectives on non-graphitizable carbons are not mutually exclusive (this will be further discussed over the course of the present paper). Of note, it was previously demonstrated[6] that graphitizability is a continuous property. Specifically, graphitizability is distributed on a connected spectrum ranging from non-graphitizable carbons, to semi-graphitizable[161] carbons and, finally, to graphitizable carbons. This may suggest that the graphitization behaviour of both graphitizable and non-graphitizable carbons share a common structural origin. Thus, it would be critical for any graphitizability model to quantitatively demonstrate its ability to describe graphitizability as a spectrum.

Considering the importance of graphitization, graphitizable carbons and non-graphitizable carbons for key future applications of carbon materials (heat shields for space exploration[2], performance enhancers for Li-ion batteries[171], development of activated carbons[172] for atmospheric CO_2 capture), the present work aims to propose a new model based on thermodynamics to quantitatively predict the graphitizability of some graphitizable and non-graphitizable carbons following irreversible thermal graphitization. The proposed approach of the paper is inspired from previous work[56, 161, 168] by Ouzilleau. While previous quantitative graphitization modelling has primarily focused on kinetic approaches[12], Ouzilleau showed that thermodynamics could provide a valuable complementary understanding of some critical aspects of the general process (e.g. the so-called graphitization temperature threshold[161]). The thermodynamic background of the present graphitizability model is inspired from key discussions previously initiated by Ouzilleau[56, 161, 168].

The paper is organized as follows. Section 6.2 will propose a simplified graphitization mechanism which will serve as a basis to model graphitizability. The structural model at the

forefront of this new mechanism, which is inspired from what was previously proposed by Ouzilleau[168], will be presented. It will be shown that the graphitization mechanism can be modelled with a first-order non-homogeneous differential equation in order to produce quantitative calculations for the effect of T (considering $T = T_{HT}$) on one of the most significant graphitization properties[12] : the average interlayer spacing of the graphenic layers (d_{002}). Predictions of the model will be compared to experimental measurements of the literature obtained from various graphitizable and non-graphitizable carbons. Section 6.3 will present an experimental study on the carbonization/graphitization of some graphitizable carbons. The focus will be on how graphitizability could be related to some chemical and structural properties developed prior to graphitization ; specifically, to properties measured following the end of the primary carbonization process[5, 9, 161]. This process reaches its penultimate stage at $\sim 673\text{-}873\text{ K}$ (the temperature of completion depending on the precursor composition and other factors). The end of primary carbonization produces a brittle solid material (semicoke) from an initial precursor carbon. Semicokes will be studied here as Oberlin proposed that the properties of such materials are the only information required to reliably understand graphitizability.

6.2 Proposing a topological graphitization mechanism to model graphitizability

6.2.1 Structural assumptions

Proposing a structural model for non-graphitizable carbons is a complex endeavour. There exists a lack of knowledge on what truly constitutes a non-graphitizable carbon [11]. The evidence for this lies in the number of past models developed for these materials, some providing a general overview while others focus on describing a particular stage of development of the material following heat treatment. For example, models for non-graphitizable carbons include the Franklin's model [8], the model of Ban, Crawford and Marsh [173], the model of Harris [11] and the LMO model of Oberlin [59] (the latter being one of the few models applicable to both graphitizable and non-graphitizable carbons). Models for non-graphitizable carbons based on the persistent presence at high temperature of sp^3 -bonded carbon atoms were rejected [11] by Harris on the basis that sp^3 carbon atoms would be highly unstable at temperatures [168] typical of the graphitization process ($T > 1700\text{ K}$). For example, Diaz [174] reported that the concentration of sp^3 -bonded carbon atoms in a non-graphitizable carbon film gradually diminished to zero at $T \sim 1300\text{ K}$. Moreover, the difficulty of developing a structural model for non-graphitizable carbons is further compounded if such a model aims at simultaneously producing quantitative predictions for the graphitizability spectrum of carbons (graphitizable, semi-graphitizable, non-graphitizable). As stated in Section 6.1,

this specific modelling criteria is critical in order to produce physically significant calculations regarding graphitizability. Thus, some simplifying structural assumptions are required. Most of these were detailed elsewhere [56, 161, 168] and will be summarily restated here for the sake of conceptual clarity.

In the present model, a cluster approach is proposed for the structure of graphitizable and non-graphitizable carbons from the semicoke stage to the graphitized stage. In this approach, carbon atoms are assumed to be distributed in two types of clusters : the mGBs (mesoscale Grain Boundary) and the LMOs (Local Molecular Orientation). A cluster is defined as a region of space which encompass a group of carbon atoms whose internal collective structure is not required to be uniform. As stated in Section 6.1, LMOs are ensembles of mutually well-oriented graphenic crystallites. The structure of mGBs, on the other hand, is less organized. It is assumed [1, 168] that carbon atoms in mGBs are turbostratic (turbostratic meaning [36, 168] two-dimensional crystallographic order) and non-graphitizable. The non-graphitizable character of carbon atoms in mGBs could be explained by the presence of strong curvatures [79, 162] in the graphenic structure of said mGBs. This could be due to the important presence of non-planar (high energy) defects [1, 168] (such as the heptagonal defects [80]). It is assumed that the important concentration of these high energy defects "freezes" the defective structure of mGBs (assuming a high activation energy for the thermal annealing of such high distortion defects). Frozen carbon atoms are thus non-graphitizable by normal heat treatment.

As stated previously, LMOs are defined as ensembles of mutually well-oriented graphenic crystallites. Carbon atoms in LMOs are distributed in two quasi-phases [168] : the IM (Intercrystalline Matter) and the CC (Coke Crystallites). In this work, a quasi-phase is defined, in the thermodynamic sense, as a region of space which encompass a group of carbon atoms whose internal collective structure is somewhat uniform. Thus, both the CC and the IM exhibit a phase-like behaviour from the perspective of thermodynamics. The CC is composed of idealized graphenic crystallites which will be called henceforth coke crystallites [56]. The structure of the CC is relatively uniform as its constituting coke crystallites are all built from the same graphenic template. The IM includes the cross-linking intercrystalline molecules and the numerous intercrystalline voids located between the individual coke crystallites. The IM provides structural stability to the LMO. Locally, single intercrystalline molecules may vary in shape and size. However, the volume occupied by said molecules over the total volume of the IM in a LMO is low enough so that this local variability is statistically negligible. Hence, the IM can be approximated as some kind of highly diffused quasi-uniform medium (a quasi-phase). The size (i.e. diameter) of a LMO is defined [168] with the variable L^{LMO} (Fig. 6.1a). Finally, the finite idealized structure of coke crystallites in LMOs is characterized

by three structural parameters : the coke crystallite diameter (L_a), the coke crystallite height (L_c) and the average interlayer spacing (d_{002}). Fig. 6.1 presents one possible configuration of mGBs and LMOs around a closed pore in a given carbon material. The diameter of a closed pore is defined by D_{pore} in Fig. 6.1a. In the case of graphitizable carbons, Oberlin model intrinsically showed that D_{pore} would be greater than in the case of non-graphitizable carbons (as L^{LMO} is larger [39] in graphitizable carbons than in non-graphitizable carbons). For a graphitizable carbon, the pore of Figure 6.1 would be called a mesopore [168]. For non-graphitizable carbons, the closed pore of Figure 6.1 would be called a micropore (because of the inherent small value of D_{pore}). Still, this simplified representation of the porous structure of graphitizable and non-graphitizable carbons is rather limited compared to other thermodynamic models for porous carbons such as the model of Botan et al. [175]. The present D_{pore} descriptor should thus only be considered as a simple, qualitative criteria which may help differentiate non-graphitizable from graphitizable carbons.

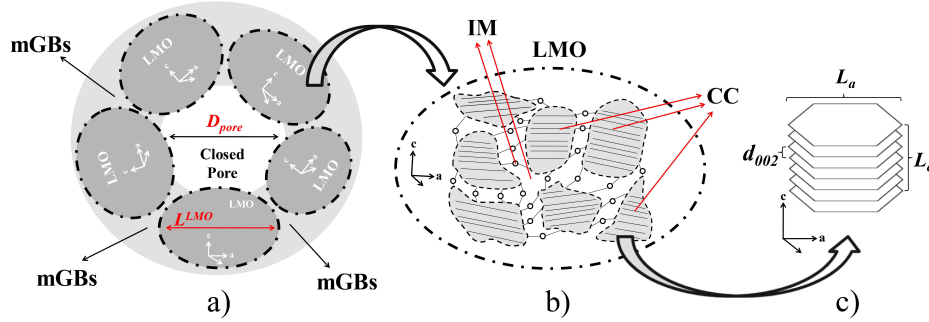


Figure 6.1 The proposed cluster approach [168] for the organization of carbon atoms in graphitizable, semi-graphitizable [161] and non-graphitizable carbons following the end of primary carbonization [5] : (a) Simplified representation of a possible arrangement of Local Molecular Orientation clusters (LMOs) and mesoscale grain boundaries (mGBs) around a closed pore (micropore in the case of non-graphitizable carbons [11], mesopore in the case of graphitizable carbons [168]). L^{LMO} is the average size of a LMO. D_{pore} is the average size of a pore ; (b) Internal structure of a LMO consisting of the Coke Crystallites quasi-phase (CC), which includes all individual independent coke crystallites [56] (light grey), and of the Intercrystalline Matter quasi-phase (IM), which includes all intercrystalline molecules (white circles) and the intra-LMO voids between the coke crystallites ; (c) Idealized structure [56] of a coke crystallite. L_a is the average coke crystallite diameter. L_c is the average coke crystallite height. d_{002} is the average interlayer spacing of the graphenic layers. The cluster approach is limited [168] to carbons which reached the semicoke stage (i.e. completion of the primary carbonization process [5]).

6.2.2 Phenomenological description of the topological graphitization mechanism

The present view on graphitization is built on the general principles of the previous SOST (Second-Order Structural Transformation) model [161], with additional elements taken from the previously proposed representation [168] of topological defects in graphitizable carbons. Topological defects [168] are defined as intralayer imperfections located in the inner structure of the graphenic planes of merged coke crystallites. The key principle of the approach is that only the LMOs possess the capacity to graphitize through the ordering of the CC by the progressive densification of the IM (which is itself too diffuse to graphitize on its own). mGBs are highly defective clusters which do not possess any inherent graphitic order. As for the IM, in its initial state, it is not graphitic per say. It would be better described as a gas-like medium, a feature first exploited by Franklin [8] to measure the proportion of IM in heat treated carbons as a function of L_a . Only when the IM is progressively incorporated to the CC can graphitic order (potentially) develop in the overall LMO. The final extent of the graphitic order (or lack of graphitic order) is dependent on various factors, one being the average extent of the LMOs (L^{LMO}). Concerning the graphitization of LMOs, it is supposed that the irreversible graphitization transformation is in fact a sequence of two interlinked processes separated by a critical temperature threshold (T_c). Figure 6.2 presents the proposed phenomenological graphitization mechanism assuming that the graphitization process starts at some temperature T^0_i and reach an end state (i.e. graphitizability limit) at some temperature T^0_e . Ouzilleau calculated [161, 168] $T^0_i \sim 1700$ K and $T_c \sim 2550$ K based on thermodynamic calculations for the graphitization process. Details on Figure 6.2 are as follows (remembering that $T_{HT} = T$) :

- For $T^0_i \leq T < T_c$: this is the *merging and flattening* process. In this process (Fig. 6.2b), independent coke crystallites in LMOs progressively merge up to T_c . The density difference between the IM and the CC progressively decreases. The merging process may be imperfect and generate *annealable topological defects* (ATD) between mutually dependent merged crystallites (ATD are represented with green rectangles in Fig. 6.2b). An example of such an ATD [168] could be the Dienes defect (the recommended designation for the previously called Stone-Wales defect, according to Monthieux and Charlier [93]). The progressive annealing of ATDs flattens the graphenic layers of the LMO. No structural change occurs in mGBs as the defects in such structures are not able to heal with heat treatment. At the frontier between neighbouring LMOs (the mGBs i.e. the dash-dotted line in Figures 6.1a, 6.1b and 6.2), *non-annealable defects* (NADs) are generated by the merging of the peripheral coke crystallites of said LMOs. It is proposed that these NADs are non-annealable due to the high distortion level of

their topological structure, similar to carbon atoms in mGBs (the mGBs quasi-phase being itself composed of ensembles of NADs). Indeed, geometric constraints drastically increase (relative to ATDs) the activation energy for the onset of thermal annealing in all NADs.

- For $T = T_c$: coke crystallites in LMOs have fully merged (Fig. 6.2c). The density difference between the IM and the CC is null. If all ATDs are annealed when the material reaches T_c , the graphenic layers are perfectly flat. If some lingering ATDs (green rectangles in Fig. 6.2c) remain in the LMOs at T_c , some degree of distortion remains in the graphenic layers. Concerning mGBs, no significant structural change occurs. Concerning NADs, the maximal concentration (per mole of carbon) of these non-graphitizable defects is reached in the material at T_c . This concentration is inversely proportional to the size of the LMOs (i.e. carbon with larger LMOs have smaller NADs concentrations per mole of carbon atoms compared to those with smaller LMOs).
- If $T_c < T \leq T_e^0$: this is the *residual healing* process (Figure 6.2d). In this process, coke crystallites in LMOs have fully merged. Graphitization proceeds through the annealing of all lingering ATDs (green rectangles in Figures 6.2c and 6.2d) originating from the critical threshold step (Fig. 6.2c). If no ATDs remained at T_c , no residual healing occurs in LMOs between T_c and T_e^0 (thus graphitization has reached its limit). The annealing of ATDs is the interlink between the merging and flattening process (Fig. 6.2b) and the residual healing process (Fig. 6.2d). Graphitization (measured by the d_{002} value following heat treatment) reaches a limiting value at T_e^0 . At this stage, graphenic layers in LMOs are perfectly flat, but perfect graphitic order ($d_{002} = 0.3354 \text{ nm}$) is not necessarily reached. The graphitizability limit of the LMO is a consequence of the number of ATDs generated by its merging and flattening process (as the graphitization mechanism is fuelled by the local annealing of ATDs [12]). Moreover, the lower the value of L^{LMO} , the lower the maximal (potential) amount of ATDs which can be produced by merging and flattening. Thus, a carbon with a high L^{LMO} value will tend to graphitize well under normal circumstances as it will have a high probability of developing numerous ATDs. Important to note, a low average L^{LMO} value is also associated to a high number of total NADs in the mesostructure. For this reason, a high number of NADs is implicitly correlated to low graphitizability. Hence, two of the criteria to reach perfect graphitic order are to have an infinite average value for L^{LMO} (Fig. 6.1a) and to have a graphitization process operating at temperatures greater than T_c (i.e. the temperature threshold for the establishment of true graphitic ordering [161, 168]).

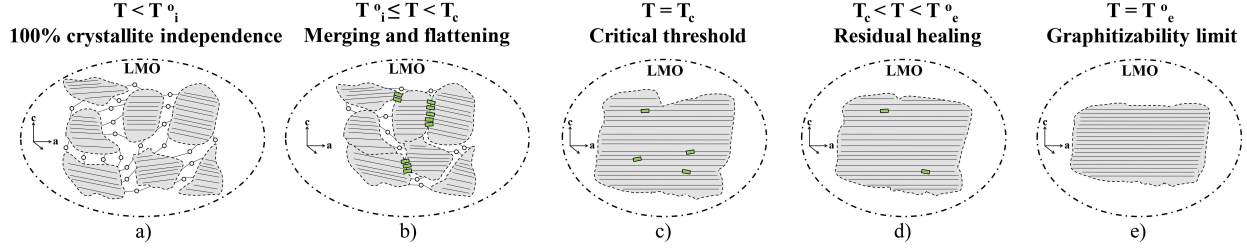


Figure 6.2 The topological graphitization mechanism for carbon atoms in LMOs inspired from the SOST model [161] : (a) Structure of the LMO at the semicoke stage prior to the onset of graphitization ; (b) The merging and flattening process where imperfect merging generates annealable topological defects (ATDs). ATDs are represented with green rectangles and could be viewed as two-dimensional Dienes [90, 91, 93] defects (or other types of low-energy planar defects[80, 176]) ; (c) Structure of the LMO at T_c where the densities of the IM and the CC are equal. Here, the merging and flattening process ($T_i^0 \leq T < T_c$) did not anneal all ATDs hence some lingering ATDs remain at T_c . Lingering ATDs are formed when ATDs not annealed by the merging and flattening process persist in LMOs up to T_c ; (d) The residual healing process which progressively removes lingering ATDs formed at the critical threshold T_c ; (e) The graphitizability limit which is implicitly correlated to the number of non-annealable defects (NADs) formed during the merging and flattening process ($T_i^0 \leq T < T_c$) at the LMO surface (dash-dotted line). The maximal concentration of NADs is reached at T_c . The maximal concentration of NADs is constant from T_c to T_e^0 . Based on Ouzilleau's calculations [161, 168] $T_i^0 \sim 1700$ K and $T_c \sim 2550$ K.

6.2.3 Mathematical approach to the topological graphitization mechanism

The basis of the present graphitizability model is the separation of the carbon population into two quasi-phases : the mGBs and the LMOs. To model graphitizability, the model requires a first *Ansatz* for the d_{002} variation of any possible graphenic structures which could be located in mGBs following heat treatment between temperatures T_i^0 and T_e^0 (if such structures can indeed form in the mGBs quasi-phase) :

Ansatz 1 : "Relative to LMOs, mGbs will never graphitize in the sense that any heat treatment will not significantly decrease the interlayer spacing of any graphenic structures present in this specific quasi-phase, if such graphenic structures are indeed formed at the end of primary carbonization (Eq. 6.1)."

$$d_{002,mGBs}(T_i^0) - d_{002,mGBs}(T_e^0) \ll d_{002,LMOs}(T_i^0) - d_{002,LMOs}(T_e^0) \quad (6.1)$$

In Eq. 6.1, $d_{002,mGBs}(T_i^0)$ and $d_{002,mGBs}(T_e^0)$ are the average interlayer spacings of carbon

atoms in mGBs respectively following heat treatment at T^0_i and T^0_e . $d_{002,LMOs}(T^0_i)$ and $d_{002,LMOs}(T^0_e)$ are the interlayer spacings of carbon atoms in LMOs respectively following heat treatment at T^0_i and T^0_e . *Ansatz 1* is important because it simplifies the modelling of graphitizability, both for non-graphitizable and graphitizable carbons, solely on the graphitization behaviour of carbon atoms in LMOs. It is a reasonable assumption because mGBs rarely develop graphenic structures of sufficient size to even produce a graphitic signature in the first place. Based on this primary assumption, Eq. 6.2 is proposed as a logical consequence of Eq. 6.1 :

$$d_{002}(T^0_i) - d_{002}(T^0_e) \sim f(d_{002,LMOs}(T^0_i) - d_{002,LMOs}(T^0_e)) \quad (6.2)$$

In Eq. 6.2, $d_{002}(T^0_i)$ and $d_{002}(T^0_e)$ are the interlayer spacings of the overall carbon material (mGBs + LMOs) respectively following heat treatment at T^0_i and T^0_e . As stated, the claim of *Ansatz 1* is that the change in d_{002} of the overall carbon following graphitization can be approximated as a function of solely the change of d_{002} in LMOs (hence Eq. 6.2). The contribution of carbon atoms in mGBs to the measurement of the overall decrease of d_{002} is negligible. Thus, the present mathematical formalism for graphitization can be applied to graphitizable and non-graphitizable carbons.

As described in Section 6.2.2, in LMOs, the merging and flattening process (Fig. 6.2b) and the residual healing process (Fig. 6.2d) are interlinked. The residual healing process anneal lingering ATDs which were generated, but not annealed, by the merging and flattening process. Thus, for a given graphitization process ($T^0_i < T < T^0_e$) where only T (remembering $T = T_{HT}$) is varied, both processes (merging and flattening and residual healing) should be described with the same general mathematical expression for their transformation order parameter. This expression is the previously defined Graphitization Order Parameter [168] (defined as Ω^0). Depending on the studied temperature range, the mathematical value of Ω^0 is calculated by Equations 6.3 to 6.6 :

$$\Omega^0 = 1 \quad ; \text{ for } T < T^0_i \quad (6.3)$$

$$\Omega^0 = 1 + \int_{T^0_i}^T \theta_c \left(\left| \frac{T}{T_c} - 1 \right|^\beta - \gamma^{-1} \right) dT \quad ; \text{ for } T^0_i \leq T \leq T_c \quad (6.4)$$

$$\Omega^0 = 0 + \int_T^{T_c} \theta_c \left(\left| \frac{T}{T_c} - 1 \right|^\beta - \gamma^{-1} \right) dT \quad ; \text{ for } T_c \leq T \leq T^0_e \quad (6.5)$$

$$\Omega^0 = 1 \quad ; \text{ for } T > T_e^0 \quad (6.6)$$

The physical interpretation of Ω^0 depends on the studied temperature range. If T lies between T_i^0 and T_c , Ω^0 describes the relative independence [168] of coke crystallites in LMOs (1 at T_i^0 , 0 at T_c). Between T_c and T_e^0 , Ω^0 describes the probability of not finding lingering ATDs, assuming said lingering ATDs were generated during merging and flattening. Ω^0 is equal to 1 at T_e^0 (all lingering ATDs present at T_c are removed). At T_c , this probability is 0 (again, assuming that lingering ATDs were generated).

Previous work [161, 168] reported the theoretical values of the various parameters of Equations 6.4 and 6.5. The detailed development of these parameters will not be discussed here. T_i^0 and θ_c are critical transformation parameters respectively valued at 1715 ± 35 K and $-3.83 \times 10^{-3} \pm 7.5 \times 10^{-5}$. T_c is equal to 2550 ± 50 K. β and γ are critical normalized parameters respectively valued at -0.2 and 0.8 . The only new parameter here is T_e^0 . However, by temperature difference analogy with T_i^0 and T_c , T_e^0 can be evaluated based on the symmetry of Ω^0 . This yields $T_e^0 = 3385 \pm 65$ K. Similar to what was previously [168] presented, it is conceptually equivalent to define Ω^0 as a function of various threshold d_{002} values with Equations 6.7 and 6.8 :

$$\Omega^0 = 1 + \frac{d_{002}(T) - d_{002}(T_i^0)}{d_{002}(T_i^0) - d_{002}(T_c)} \quad ; \text{ for } T_i^0 \leq T \leq T_c \quad (6.7)$$

$$\Omega^0 = 0 + \frac{d_{002}(T_c) - d_{002}(T)}{d_{002}(T_c) - d_{002}(T_e^0)} \quad ; \text{ for } T_c \leq T \leq T_e^0 \quad (6.8)$$

As stated, Ω^0 is applicable to the modelling of graphitization for both graphitizable and non-graphitizable carbons as long as Eq. 6.2 is deemed a valid approximation. However, if the d_{002} decrease in LMOs is low enough to be on par with the limited decrease of d_{002} in mGBs, Eq. 6.2 would not be respected. While this should never be the case for graphitizable carbons (where graphitization of LMOs is always significant), it could explain possible deviations between the present model calculations and experimental measurements for some non-graphitizable carbons.

So far, the present mathematical development offers the possibility of modelling the function $d_{002}(T)$ between T_i^0 and T_e^0 by computing Equations 6.7 and 6.8 with three independent variables : $d_{002}(T_\alpha)$, $d_{002}(T_\beta)$ and $d_{002}(T_e^0)$. T_α and T_β are two arbitrarily selected temperatures in the range T_i^0 to T_c . However, the number of required independent variables can be reduced from three to two if a second *Ansatz* is introduced :

Ansatz 2 : "As the merging and flattening process (Fig. 6.2b) and the residual healing process (Fig. 6.2d) are interlinked, $d_{002}(T_e^0)$ is a function (Eq. 6.9) of both $d_{002}(T_\alpha)$ and $d_{002}(T_\beta)$, where $T_i^0 < T_\alpha < T_c$ and $T_i^0 < T_\beta < T_c$."

$$d_{002}(T_e^0) = f(d_{002}(T_\alpha), d_{002}(T_\beta)) \quad (6.9)$$

The following discussion details the physical reasoning needed to develop Eq. 6.9. First, two new variables (δ_{002} and κ) must be defined with Equations 6.10 and 6.11 :

$$\delta_{002} = d_{002}(T_\alpha) - d_{002}(T_\beta) \quad (6.10)$$

$$\kappa = \frac{N_{ATD}(T_c)}{N_{NAD}(T_c)} = \frac{d_{002}(T_c) - d_{002}(T_e^0)}{d_{002}(T_e^0) - d_{002,graphite}} \quad (6.11)$$

In Eq. 6.11, $N_{ATD}(T_c)$ and $N_{NAD}(T_c)$ are respectively the number of ATDs and NADs present at T_c , following merging and flattening. $d_{002,graphite}$ is the interlayer spacing of perfect graphite ($d_{002,graphite} = 0.3354$ nm). The arbitrarily defined values for T_α and T_β are respectively 2073 K and 2400 K. In theory, any pair of temperatures located between T_i^0 and T_c could have been chosen. However, due to experimental limitations for the measurement of a significant d_{002} change, a certain temperature gap must separate the two values. However, it was convenient to chose a pair of temperatures coherent with the carbonization/graphitization experimental study which will be presented in Section 6.3. Eq. 6.11 states that, for a given graphitization process, the behaviour of the function $d_{002}(T)$, during the residual healing process ($T_c < T < T_e^0$), is constrained by the relative number of lingering ATDs and NADs following heat treatment at T_c . As discussed previously, the annealing of lingering ATDs is the driving force for the change of d_{002} during the residual healing process (as NADs do not anneal and thus will not propel graphitization). On the other hand, the deviation of the limiting d_{002} value ($d_{002}(T_e^0)$), with reference to perfect graphite ($d_{002,graphite}$), is correlated to the relative number of NADs present at T_c (NADs being located in mGBs i.e. the light grey area in Fig. 6.1). In the present model, NADs are not annealed by either the merging and flattening process or the residual healing process, as it was assumed that the high activation energy for said annealing is too high to entail an efficient removal of these defects through heat treatment (under normal conditions). Therefore, NADs act as some kind of implicit graphitization limiter per the present graphitization mechanism (Section 6.2.2). Some key consequences of Eq. 6.11 are as follows :

- If $N_{NAD}(T_c)$ is significantly larger than $N_{ATD}(T_c)$: Eq. 6.11 yields $d_{002}(T_c) \sim d_{002}(T_e^0)$. As the number of graphitization limiters (NADs) is much higher than the number of lingering ATDs, the change in d_{002} by the residual healing process ($T_c < T < T_e^0$) under this condition is a flat line (i.e. no change in d_{002} occurs between T_c and T_e^0).
- If $N_{ATD}(T_c)$ is significantly larger than $N_{NAD}(T_c)$: Eq. 6.11 yields $d_{002}(T_c) \sim d_{002,graphite}$. This scenario is only possible if ATDs are generated by the merging and flattening process and if L^{LMO} (Fig. 6.1a) is large. Indeed, the number of ATDs relative to the NADs is akin to a surface/volume ratio for the LMOs as NADs are generated at the LMO surface. A large L^{LMO} yields a low surface/volume ratio and thus increases the relative presence of any lingering ATDs at T_c (compared to the presence of NADs) under the condition that lingering ATDs are indeed present (which is not always the case). Eq. 6.11 is thus in agreement with the findings of Oberlin [36] which states that large L^{LMO} values are a key feature of high graphitizability carbons.

Knowing that $d_{002}(T_c)$ can be calculated as a function of δ_{002} by a simple rearrangement of Eq. 6.7, Eq. 6.9 is rewritten as follows :

$$\kappa = f(\delta_{002}) \quad (6.12)$$

Eq. 6.12 is the crux of *Ansatz 2*. The exact form of Eq. 6.12 is unknown for the moment. However, it is known that it should possess one fundamental mathematical property (Eq. 6.13) :

$$\kappa(\delta_{002} = 0) = 0 \quad (6.13)$$

Eq. 6.13 implies that, if no merging and flattening occurs between T_i^0 and T_c (i.e $\delta_{002} = 0$), the number of ATDs present at T_c relative to the number of NADs will be equal to 0. NADs are present at T_c , even if no merging and flattening occurs because these defects are intrinsic to the presence of mGBs between neighbouring LMOs. mGBs are created as soon as the LMO solidifies at the end of primary carbonization [5]. For example, lets consider the case where primary carbonization (or some other high temperature process involving the pyrolysis of carbon rich gaseous species) yields a non-graphitic carbon whose $L_a = L^{LMO}$. This specific carbon would generate no ATD during merging and flattening as no merging and flattening would occur during heat treatment (i.e. the LMO is a single coke crystallite). However, NADs would still be present at T_c due to the presence of mGBs between the single crystallite LMO and its neighbouring LMOs. Hence why κ , for this specific limiting scenario, would be null (therefore why Eq. 6.13 is needed).

Eq. 6.13 is insufficient on its own to further develop Eq. 6.12. Invoking *Ansatz 1*, Eq. 6.14 is written to further develop the interdependence between κ and δ_{002} :

$$\delta_{002} \sim f(d_{002,LMOs}(T_\alpha) - d_{002,LMOs}(T_\beta)) \quad (6.14)$$

Eq. 6.14 states that δ_{002} is solely a function of the structural changes in the LMOs during the merging and flattening process (remembering that $T_i^0 < T_\alpha < T_c$ and $T_i^0 < T_\beta < T_c$). Hence, δ_{002} is an implicit measurement of the extent of the reorganisation of the LMOs during the merging and flattening process. Precisely, the extent of the merging and flattening process provides some indirect evaluation of the activation energy for the annealing of ATDs, the main graphitization vector of the present model. As stated, ATDs are generated by merging and flattening process and can anneal during merging and flattening, residual healing or both processes, depending on the activation energy of their annealing mechanism. If the activation energy of said ATDs is low, they are relatively mobile and have a high probability to anneal during the relatively low temperature merging and flattening process. Thus, in that case, the reorganisation by merging and flattening is significant. If the activation energy is moderately high, they are relatively stiff defects which will require higher temperature to anneal (i.e. the high temperature residual healing process). Two scenarios, which will serve as a basis for the detailed development of Eq. 6.12, are proposed for the physical modelling of the link between the merging and flattening process and the residual healing process :

- Low δ_{002} : The reorganisation of the structure is relatively weak. ATDs are generated but the activation energy for their annealing is too high for significant annealing (i.e. flattening) to occur during merging and flattening. Conceptually, the process generates more ATDs than it consumes. Hence, this reorganisation will yield lingering ATDs at T_c . The amount depends on the magnitude (value of δ_{002}) of the merging and flattening process. This implies that higher δ_{002} values result in an increased number of lingering ATDs at T_c . As the reorganisation by merging and flattening is weak, graphitization will requires higher temperatures for the annealing of high activation energy lingering ATDs (i.e. the residual annealing process).
- High δ_{002} : The reorganisation of the structure is significant. ATDs are generated and subsequently consumed to sustain the reorganisation of the carbon structure by merging and flattening. This behaviour is typical of ATDs with low activation energy for their annealing process. As most ATDs are consumed, few lingering ATDs will remain at T_c . Higher δ_{002} values (associated to a higher reorganisation) will further lower the number of lingering ATDs at T_c as more ATDs are consumed to fuel the reorganisation process. As the merging and flattening process consumed most ATDs,

further graphitization of the structure by the residual healing process will be relatively weak.

It is proposed to model the two behaviours (low δ_{002} and high δ_{002}) with a critical first-order non-homogeneous differential model. First, two new quantities are defined : δ_c and δ_r . δ_c is a critical threshold which marks the change from the low reorganisation behaviour (low δ_{002}), where ATDs are generated but not significantly consumed, to the high reorganisation behaviour (high δ_{002}), where ATDs are simultaneously generated and consumed. δ_r is the dimensionless reduced δ_{002} and is calculated with Eq. 6.15 :

$$\delta_r = \frac{\delta_{002}}{\delta_c} \quad (6.15)$$

A third *Ansatz* defines the mathematical form of the first-order non-homogeneous differential model for Eq. 6.12 considering that this model is actually composed of two functions (one for the low reorganisation behaviour and one for the high reorganisation behaviour) :

Ansatz 3 : "The merging and flattening process is mathematically modelled with two differential equations in order to account for the change in the annealing behaviour of the ATDs generated by this transformation (Eq. 6.16 for low δ_{002} , Eq. 6.17 for high δ_{002})."

$$\frac{1}{\kappa} \frac{d\kappa}{d\delta_r} = \frac{m}{\delta_r} + \frac{n}{|\delta_r - 1|} \quad ; \text{ for } 0 \leq \delta_r < 1 \quad (6.16)$$

$$\frac{1}{\kappa} \frac{d\kappa}{d\delta_r} = \frac{m}{\delta_r} - \frac{n}{|\delta_r - 1|} \quad ; \text{ for } \delta_r > 1 \quad (6.17)$$

In Equations 6.16 and 6.17, two contributions are taken into account : the merging contribution and the flattening contribution. The merging contribution is modelled with a reciprocal function (m/δ_r) of dimensional order m . The flattening contribution is modelled with a critical reciprocal dependence as a function of the difference between δ_r and unity. n is the dimensional order of the flattening contribution of the merging and flattening process. For a low reorganisation process (Eq. 6.16), the flattening contribution generates more ATDs than it consumes. Hence, the flattening contribution is positive. For a high reorganisation process (Eq. 6.17), the flattening contribution generates and consumes ATDs. The flattening contribution is thus negative. Integrating Eq. 6.16 yields Eq. 6.18. Integrating Eq. 6.17 also lead to the same result. Eq. 6.18 is valid for both the low and the high reorganisation modes of the merging and flattening process :

$$\kappa = \frac{C_1 \delta_r^m}{|\delta_r - 1|^n} \quad ; \text{ for } \delta_r \geq 0 \quad (6.18)$$

In Eq. 6.18, C_1 is a proportionality constant which originated from the integration operation. Henceforward, Eq. 6.18 is considered as the final form of Eq 6.12. To reach this result, *Ansatz 1* (Eq. 6.14), *Ansatz 2* (Eq. 6.12) and *Ansatz 3* (Equations 6.16 and 6.17) were required. As the flattening process is three-dimensional (flattening through the thermal annealing of local ATDs is indeed a strong prerequisite for graphitic ordering), and considering the merging process is a single direction vectorial process, the simplest approach is to define n as equal to 3 and m as equal to 1. Both C_1 and δ_c can be derived from the mathematical analysis [161] of experimental data. Having previously defined $T_\alpha = 2073$ K and $T_\beta = 2400$ K, analysis of the graphitization data of Monthieux[6] results in $C_1 = 0.043$ and $\delta_c = 0.0012$ nm. Theoretically, these values for C_1 and δ_c should apply to all graphitizable and non-graphitizable carbons. They should not be limited to the carbons of Monthieux [6]. This will be verified later in Section 6.2.4 for the case of graphitizable carbons and Section 6.2.5 for the case of non-graphitizable carbons.

In light of the previous mathematical development, it can be concluded that the complete ($T^0_i < T < T^0_e$) function $d_{002}(T)$ can be computed as a function of $d_{002}(T_\alpha)$ and $d_{002}(T_\beta)$ by combining Equations 6.4, 6.5, 6.7, 6.8 and 6.18. Validation of the model for the complete graphitizability spectrum will be presented in Sections 6.2.4 and 6.2.5. To help the discussion regarding what constitutes a graphitizable or a non-graphitizable carbon, we defined the Ultimate Graphitizability (η_g) of a carbon with Eq. 6.19 :

$$\eta_g = e^{-\left(\frac{d_{002}(T^0_e) - d_{002,graphite}}{d_{002,turbo} - d_{002,graphite}}\right)} \quad (6.19)$$

In Eq. 6.19, $d_{002,turbo}$ is the interlayer spacing of a turbostratic [46] coke crystallite ($d_{002,turbo} = 0.344$ nm). For a perfectly graphitizable carbon ($d_{002}(T^0_e) = d_{002,graphite}$), $\eta_g = 1$. The less graphitizable a carbon is, the more η_g will asymptotically approach the null value. To attempt at clarifying graphitizability in further discussions, a carbon will be non-graphitizable if $\eta_g < 0.5$ and graphitizable if $0.9 < \eta_g < 1$. Semi-graphitizable carbons will be characterized by $0.5 < \eta_g < 0.9$. η_g highlights the importance of no longer perpetuating the old dichotomy of graphitizable and non-graphitizable carbons as graphitizability is a spectrum, not a binary state. η_g is a suitable descriptor of graphitizability as it respects the three key conditions of this property : graphitizability is a continuous spectrum [6], perfect graphitizability is a bounded mathematical limit ($\eta_g = 1$), non-graphitizability is an asymptotic mathematical

quantity ($\lim_{d_{002}(T^0_e) \rightarrow \infty} \eta_g = 0$). Important to note, η_g is an empirical expression which aims solely at facilitating the distinction between graphitizable and non-graphitizable carbons. Hence, it should not be compared to the strict graphitization degree [39] (P_1), which is obtained from the modulation of the 11 band, as the basis of both descriptors is different.

6.2.4 Validating the model for the case of graphitizable carbons

Prior to discussing the application of the model, Tables 6.1 and 6.2 respectively summarize the various parameters of the present graphitizability formalism. It is relevant to highlight that the present graphitizability model is constructed solely with five fundamental parameters (β , γ , T_c , m , n), all of them possessing some physical basis. The two independent variables of the model are $d_{002}(T_\alpha)$, $d_{002}(T_\beta)$. The other parameters are either calculated from intrinsic mathematical properties of the present model (T^0_i , T^0_e , θ_c) or derived from available experimental data (δ_c , C_1). Specifically, δ_c and C_1 were calculated solely based on the data of Monthieux [6]. The values of δ_c and C_1 parameters were taken as transferable, without any adjustment, to the calculation of the $d_{002}(T)$ function of all other graphitizable and non-graphitizable carbons [7, 9, 10, 33, 39, 40, 46, 65, 70, 71, 117, 119, 122, 123, 143, 144, 147, 148, 150, 152, 173, 177–182] studied in the present paper. Another important point, the model error is dependent on the uncertainty (± 50 K) of the fundamental critical temperature [161] (T_c) and on the error when measuring independent variables $d_{002}(T_\alpha)$ and $d_{002}(T_\beta)$. For the moment, the sensitivity analysis of the model will be limited to the error on T_c . Fig. 6.3 presents the algorithm of calculation of the present graphitizability model which produces the function $d_{002}(T)$. This function is applicable to the modelling of graphitizable and non-graphitizable carbons as discussed in Section 6.2.3. This section of the paper will discuss solely of the case of graphitizable carbons.

Figures 6.4, 6.5, and 6.6 present the results of the model for some typical graphitizable carbons. The experimental error on d_{002} measurements for such carbons ranges from 2×10^{-4} nm, at best [38], to the upper value [161] of 5×10^{-4} nm. An intermediate value of 3.5×10^{-4} nm is thus considered for the present comparative analysis. Application of the model to other graphitizable carbons [7, 10, 33, 39, 40, 65, 71, 117, 119, 122, 143, 147, 148, 150, 152, 177] yielded results of similar quality as the ones of Figures 6.4, 6.5, and 6.6. Figures 6.7 and 6.8 provides further insight on the mechanic of the function $d_{002}(T)$. Specifically, Fig. 6.7 presents a typical case of a merging and flattening process where the low magnitude of δ_{002} ($\delta_{002} < \delta_c$) promotes the formation, but not the subsequent annealing, of ATDs between T^0_i and T_c . Thus, a high number of lingering ATDs will be present at T_c . Said lingering ATDs anneal at higher temperature by the residual healing process ($T_c < T < T^0_e$), hence the sigmoid-shaped

curve of $d_{002}(T)$. Fig. 6.8, on the other hand, is representative of a merging and flattening process of high magnitude ($\delta_{002} > \delta_c$). In this mode of the process, ATDs are generated and subsequently annealed during merging and flattening. Hence, very few lingering ATDs will be present at T_c . Thus, the structural changes during the residual healing step (which are driven by the consumption of lingering ATDs) will be minor. In that case, the shape of the function $d_{002}(T)$ between T_c and T_e^0 approaches a flat line.

Comparing Figures 6.7 and 6.8 highlights a possible deviation between the model calculations and the experimental d_{002} measurements in the low temperature region of Fig. 6.8. This is a consequence of a fundamental limitation of the model. In this temperature region of the merging and flattening process (between T_i^0 and ~ 2073 K), almost all chemically-bonded heteroatoms [56, 60] are released from the carbon structure by the heat treatment process. This promotes a more extensive (relative to a pure carbon material) merging and flattening process. As the present model assumes pure carbon structures (no heteroatoms are present), deviations are to be expected if graphitization was somehow enhanced by the release of heteroatoms in this temperature region. However, once all heteroatoms are removed, the experimental measurements and the model should be in agreement as the energetics of the graphitization process would no longer be enhanced by the phenomena of heteroatom release. This is the case in Fig. 6.8 for T greater than ~ 2073 K. Further discussion on the effect of heteroatom release on graphitization is beyond the scope of the present paper.

A Nash-Sutcliffe coefficient [155] (NS) evaluates the prediction quality of the model (assuming $T_c = 2550$ K) for all studied graphitizable carbons [6, 7, 9, 10, 33, 39, 40, 46, 65, 71, 117, 119, 122, 123, 143, 144, 147, 148, 150, 152]. A value of 1 for the NS coefficient signifies a perfect correspondence between the experimental data and the model calculations. The NS coefficient ranges from 1 (ideal) to $-\infty$ (no match). For $2073 \text{ K} < T < T_e^0$, the model yields for the selected data on graphitizable carbons $\text{NS} = 0.99$. For $T_i^0 < T < T_e^0$, $\text{NS} = 0.97$. As discussed previously, this decrease in precision between the two temperature ranges originates from the effect of heteroatom release between T_i^0 and 2073 K which modifies the energetic of the merging and flattening process relative to the pure carbon path (i.e. the present model).

Assuming $T_c = 2550$ K, Fig. 6.9 presents the sensitivity analysis of the model for the independent variables $d_{002}(T_\alpha)$ and $d_{002}(T_\beta)$ considering a typical error [38, 161] on d_{002} measurements of $\pm 3.5 \times 10^{-4}$ nm. Comparison between Figures 6.7 and 6.9 shows that η_g is more sensitive to the measurement of $d_{002}(T_\alpha)$ and $d_{002}(T_\beta)$ than the choice of T_c value. Thus, to predict η_g with the best confidence, the methodology of Iwashita [38] for the measurement of d_{002} is recommended as the precision of this method is, at best, $\pm 2 \times 10^{-4}$ nm.

Table 6.1 Fundamental parameters of the graphitizability model.

Parameter	Value	Justification
β	-0.2	Typical value of an Heisenberg-type critical transition with three degrees of freedom [141, 168].
γ	0.8	Temperature ratio which constrains the change from quasi-linearity to non-linearity [161, 168] of the function $d_{002}(T)$.
T_c	2550 ± 50 K	Expected thermodynamic value of the graphitization temperature threshold as calculated by the surface energy models of Abrahamson [112] and Ouzilleau [56].
m	1	Dimensional order of the merging contribution for the modelling of the merging and flattening process by Equations 6.16 and 6.17 (Section 6.2.3).
n	3	Dimensional order of the flattening contribution for the modelling of the merging and flattening process by Equations 6.16 and 6.17 (Section 6.2.3).

6.2.5 Applying the model to some non-graphitizable carbons

Section 6.2.3 claimed that the present model (Fig. 6.3) can be applied to non-graphitizable carbon under the condition that Eq. 6.1 is respected. This will be verified in the present Section. However, as stated in Section 6.2.3, it should be noted that for some specific non-graphitizable carbons, the low reorganisation of the LMOs may be on par with the low reorganisation of the mGBs. Hence, for these carbons, Eq. 6.1 may not be applicable. However, even if this were to be the case, the model should still be a reasonable estimation of the graphitization function, albeit with a more important modelling error. Indeed, for most carbons, the main contributors to the graphitization function $d_{002}(T)$ should always be the LMOs. Important to note, as the same critical exponents were used to model graphitization in both non-graphitizable and graphitizable carbons, it is implied that the local nature of ATDs being annealed in both processes is the same. Figures 6.10, 6.11 and 6.12 present key results which illustrates how the model can predict the graphitization function of some non-graphitizable carbons as a function of $d_{002}(T_\alpha)$ and $d_{002}(T_\beta)$.

In Figures 6.10, 6.11 and 6.12, similar to what was could be extracted from comparing Figures 6.7 and 6.8 in Section 6.2.4, non-negligible deviations between the model calculations and the experimental results are observed in the range T^0_i to ~ 2073 K. As discussed in Section 6.2.4, these deviations can be explained by the release of heteroatoms in this specific temperature range. Indeed, this would modify the energetic pathways of graphitization relative to the predictions of the present model where a pure-carbon energetic pathway was assumed. To evaluate the quality of the predictions of the model in Figures 6.10, 6.11 and

Table 6.2 Calculated parameters of the graphitizability model $d_{002}(T) = f(d_{002}(T_\alpha), d_{002}(T_\beta))$ where $T_\alpha = 2073$ K and $T_\beta = 2400$ K.

Parameter	Value	Justification
T_i^0	1715 ± 35 K	Derived from the following fundamental property [168] of Ω^0 : $\frac{d(\Omega^0[T_i^0])}{dT} = 0$.
T_e^0	3385 ± 65 K	Calculated according to the temperature symmetry (Section 6.2.3) of Ω^0 ($T_c - T_i^0 = T_e^0 - T_c$).
θ_c	$-3.83 \times 10^{-3} \pm 7.5 \times 10^{-5}$	Derived from the following fundamental property [168] of Ω^0 : $\Omega(T_c) = 0$.
δ_c	1.2×10^{-3} nm	Critical parameter calculated from the experimental function $\kappa(\delta_r)$ which was empirically [161] obtained from the data of Monthioux[6] (Section 6.2.3).
C_1	0.043	Proportionality constant of Eq. 6.18 (Section 6.2.3) calculated from the experimental function $\kappa(\delta_r)$ which was empirically [161] obtained from the experimental data of Monthioux[6].

6.12, NS coefficients were calculated. NS coefficients ranges from 1 (perfect match) to $-\infty$ (no match). For $2073 \text{ K} < T < T_e^0$, applying the model ($T_c = 2550$ K) to the selected data on non-graphitizable carbons yields $\text{NS} = 0.98$. For $T_i^0 < T < T_e^0$, $\text{NS} = 0.91$.

1. Initialisation :
 - Set $d_{002}(T_\alpha)$.
 - Set $d_{002}(T_\beta)$.
 - Set T .
2. Calculate :
 - δ_{002} with Eq. 6.10.
 - δ_r with Eq. 6.15.
 - κ with Eq. 6.18.
 - $d_{002}(T_i^0)$ and $d_{002}(T_c)$ by solving the binary equation system $[\Omega^0(T_\alpha); \Omega^0(T_\beta)]$, where Ω^0 is calculated with Eq. 6.7.
 - $d_{002}(T_e^0)$ with κ and $d_{002}(T_c)$.
3. If $T_i^0 \leq T \leq T_c$:
 - Calculate $d_{002}(T)$ with Equations 6.4 and 6.7.
4. If $T_c \leq T \leq T_e^0$:
 - Calculate $d_{002}(T)$ with Equations 6.5 and 6.8.

Figure 6.3 Algorithm for the calculation of the function $d_{002}(T)$ of graphitizable and non-graphitizable carbons as a function of $d_{002}(T_\alpha)$ and $d_{002}(T_\beta)$ where $T_\alpha = 2073$ K, $T_\beta = 2400$ K and $T_c = 2550$ K.

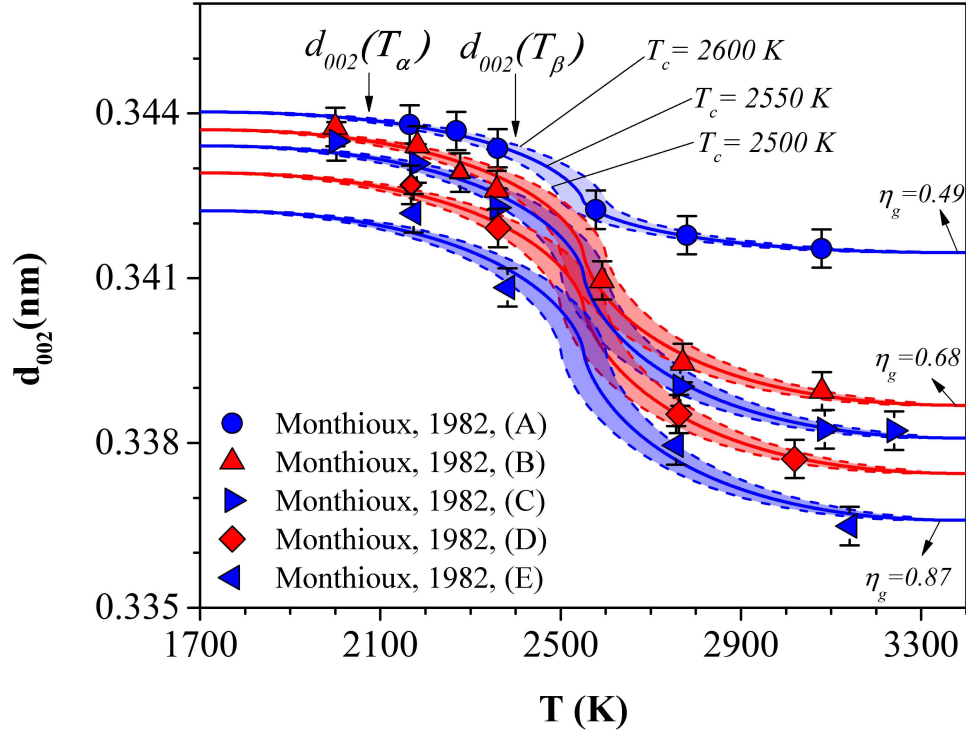


Figure 6.4 Comparison between the experimental measurements of Monthioux [6] and the d_{002} calculated as a function of $d_{002}(T_\alpha)$ and $d_{002}(T_\beta)$ by the present graphitizability model where $T_\alpha = 2073$ K and $T_\beta = 2400$ K (Fig. 6.3). Holding time (t_{hold}) at maximal temperature is 10 minutes. η_g is calculated with Eq. 6.19. The lens shape of the results illustrates the sensitivity due to $T_c = 2550 \pm 50$ K. The typical experimental error [38, 161] on d_{002} measurements is taken as 3.5×10^{-4} nm. Studied carbons : (A) Asphalt Athabasca 1, (B) Asphalt Emeraude, (C) Asphalt Batiraman, (D) Asphalt Mandgi, (E) Asphalt Athabasca 2.

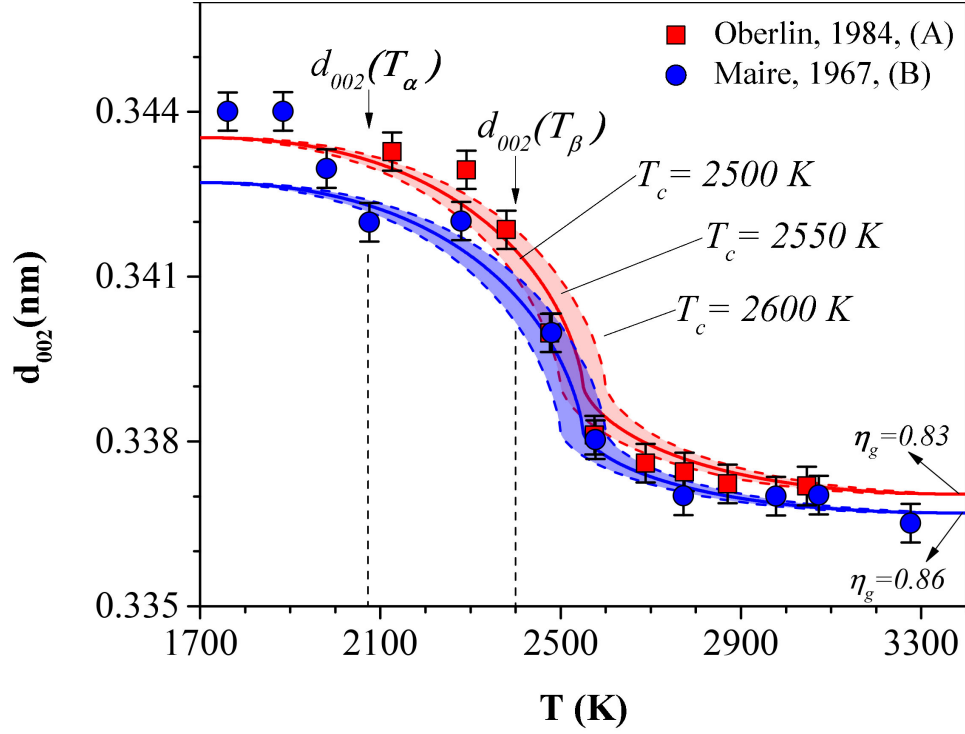


Figure 6.5 Comparison between the experimental measurements of Oberlin [9], Maire [123] and the d_{002} calculated as a function of $d_{002}(T_\alpha)$ and $d_{002}(T_\beta)$ by the present graphitizability model where $T_\alpha = 2073$ K and $T_\beta = 2400$ K (Fig. 6.3). η_g is calculated with Eq. 6.19. The lens shape of the results illustrates the sensitivity due to $T_c = 2550 \pm 50$ K. The typical experimental error [38, 161] on d_{002} measurements is taken as 3.5×10^{-4} nm. Studied carbons : (A) Coal tar pitch [9], (B) Polyvinyl chloride [123].

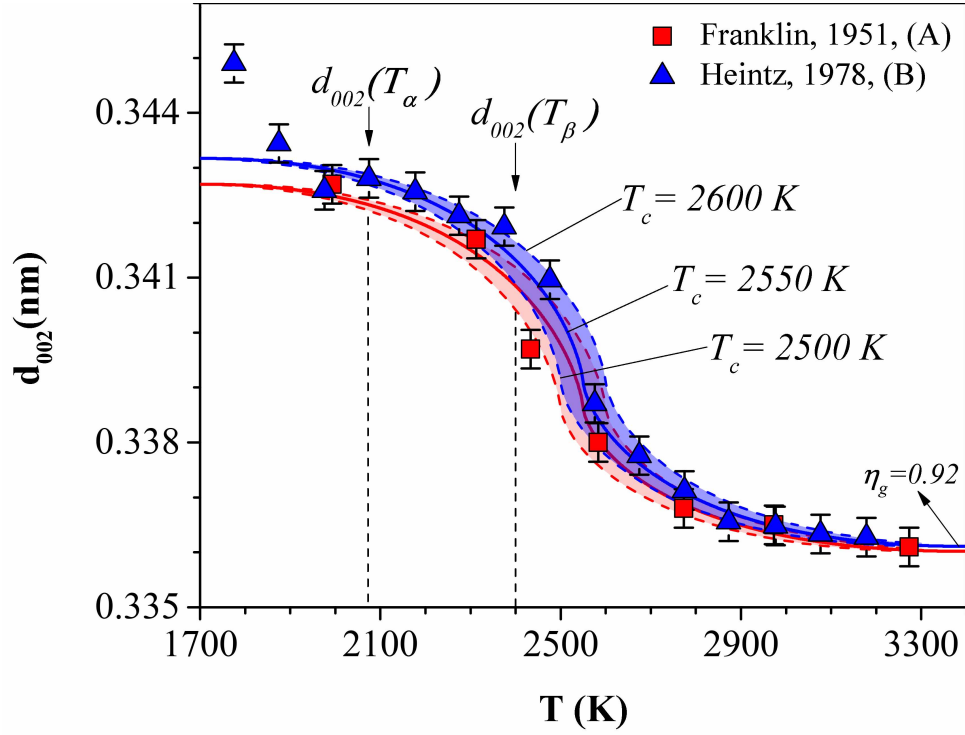


Figure 6.6 Comparison between the experimental measurements of Franklin [46], Heintz [144] and the d_{002} calculated as a function of $d_{002}(T_\alpha)$ and $d_{002}(T_\beta)$ by the present graphitizability model where $T_\alpha = 2073 \text{ K}$ and $T_\beta = 2400 \text{ K}$ (Fig. 6.3). η_g is calculated with Eq. 6.19. The lens shape of the results illustrates the sensitivity due to $T_c = 2550 \pm 50 \text{ K}$. The typical experimental error [38, 161] on d_{002} measurements is taken as $3.5 \times 10^{-4} \text{ nm}$. Studied carbons : (A) Polyvinyl chloride [46] ($t_{\text{hold}} = 0.3 \text{ h}$), (B) Petroleum coke [144] (holding time was not specified).

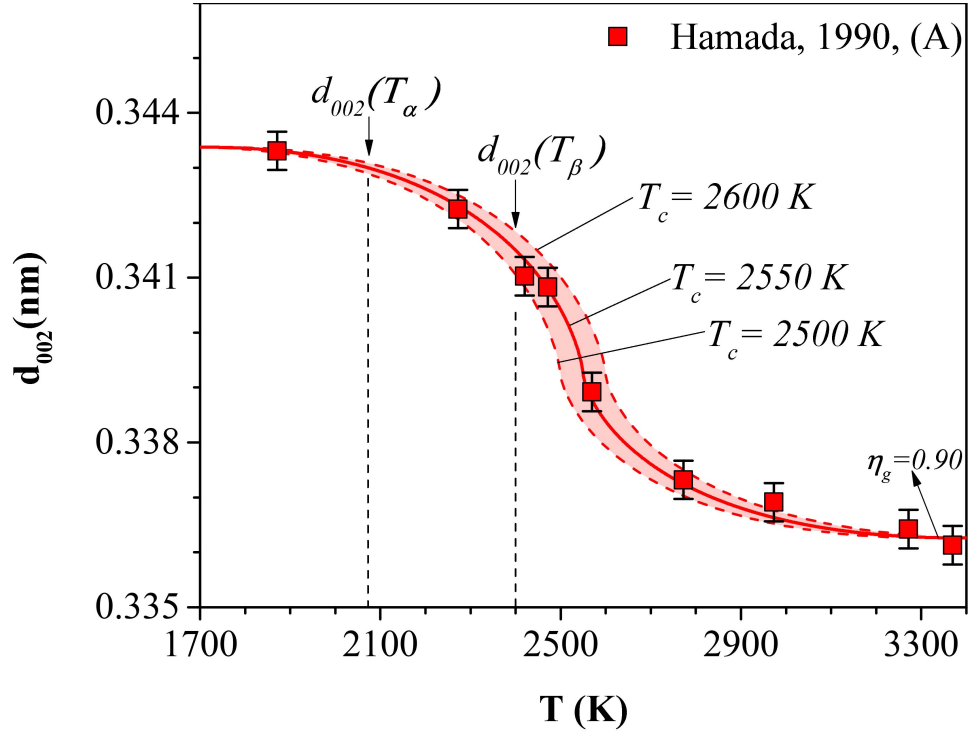


Figure 6.7 Comparison between the experimental measurements of Hamada [119] and the d_{002} as a function of $d_{002}(T_\alpha)$ and $d_{002}(T_\beta)$ by the present graphitizability model where $T_\alpha = 2073$ K and $T_\beta = 2400$ K (Fig. 6.3). η_g is calculated with Eq. 6.19. The lens shape of the results illustrates the sensitivity due to $T_c = 2550 \pm 50$ K. The typical experimental error [38, 161] on d_{002} measurements is taken as 3.5×10^{-4} nm. Studied carbon : (A) Carbon fibers.

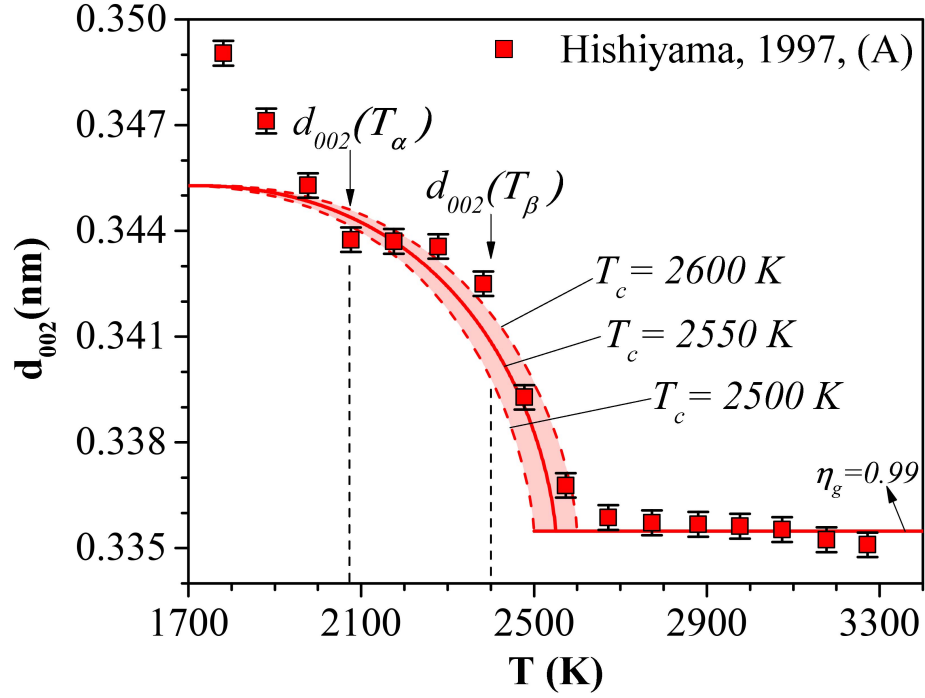


Figure 6.8 Comparison between the experimental measurements of Hishiyama [65] and the d_{002} calculated as a function of $d_{002}(T_\alpha)$ and $d_{002}(T_\beta)$ by the present graphitizability model where $T_\alpha = 2073$ K and $T_\beta = 2400$ K (Fig. 6.3). η_g is calculated with Eq. 6.19. The lens shape of the results illustrates the sensitivity due to $T_c = 2550 \pm 50$ K. The typical experimental error [38, 161] on d_{002} measurements is taken as 3.5×10^{-4} nm. Studied carbon : (A) Polyimide film Kapton ($t_{hold} = 0.5$ h).

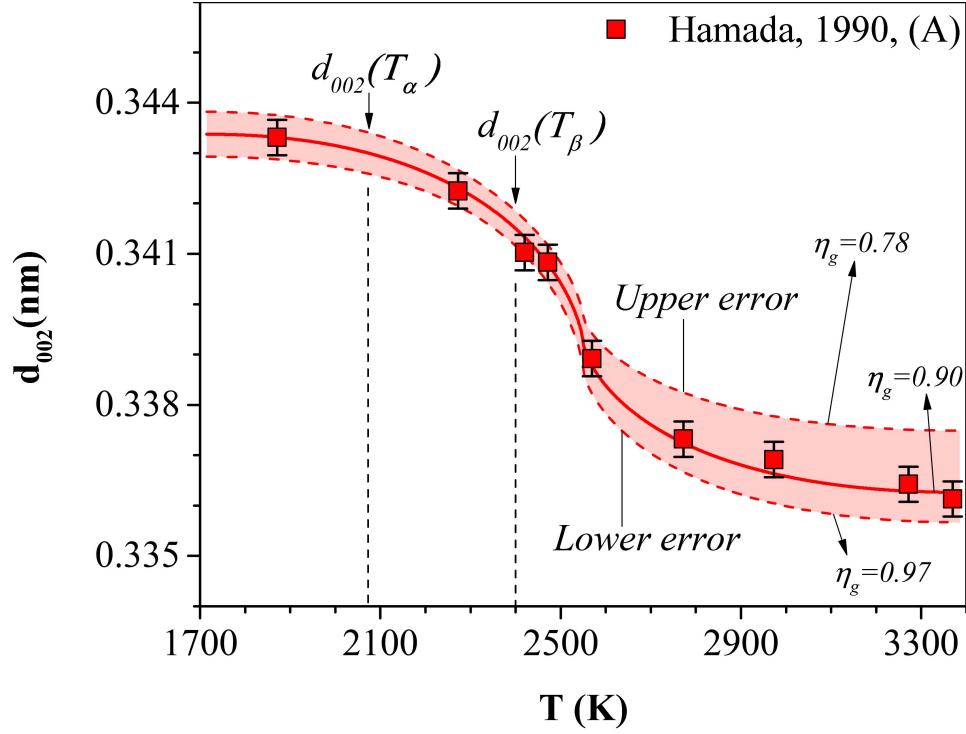


Figure 6.9 Sensitivity analysis of the expected error on parameters $d_{002}(T_\alpha)$ and $d_{002}(T_\beta)$ (where $T_\alpha = 2073$ K and $T_\beta = 2400$ K) and the model calculations (assuming $T_c = 2550$ K), with comparative analysis to the measurements of Hamada [119]. η_g is calculated with Eq. 6.19. The lens shape of the results illustrates the sensitivity due to a typical [38, 161] error on $d_{002}(T_\alpha)$ and $d_{002}(T_\beta)$ i.e. $\pm 3.5 \times 10^{-4}$ nm. Studied carbon : (A) Carbon fibers.

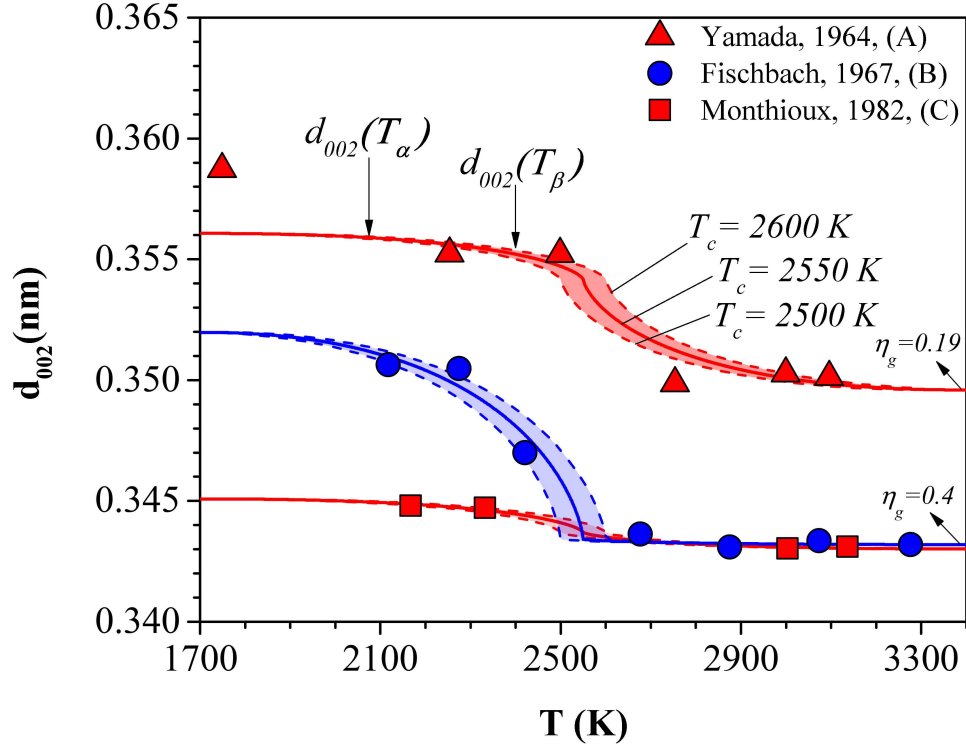


Figure 6.10 Comparison between the experimental measurements of Yamada [178], Fischbach [70] and Monthieux [6] and the d_{002} calculated as a function of $d_{002}(T_\alpha)$ and $d_{002}(T_\beta)$ by the present graphitizability model where $T_\alpha = 2073\text{ K}$ and $T_\beta = 2400\text{ K}$ (Fig. 6.3). η_g is calculated with Eq. 6.19. The lens shape of the results illustrates the sensitivity due to $T_c = 2550 \pm 50\text{ K}$. Studied carbons : (A) Glassy carbon [178], (B) Polymer-based glassy carbon [70], (C) Asphalt R-15 769 [6].

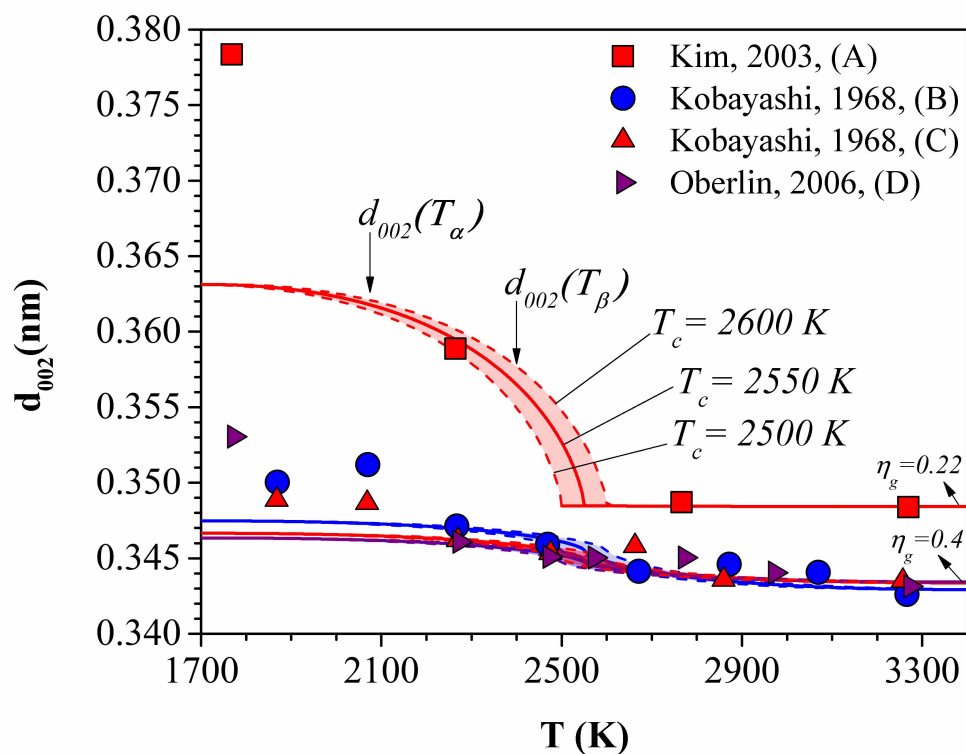


Figure 6.11 Comparison between the experimental measurements of Kim [179], Kobayashi [180] and Oberlin [39] and the d_{002} calculated as a function of $d_{002}(T_\alpha)$ and $d_{002}(T_\beta)$ by the present graphitizability model where $T_\alpha = 2073$ K and $T_\beta = 2400$ K (Fig. 6.3). η_g is calculated with Eq. 6.19. The lens shape of the results illustrates the sensitivity due to $T_c = 2550 \pm 50$ K. Studied carbons : (A) Poly(vinylidene chloride) [179] (*thold* = 1 h), (B) Phenol-formaldehyde resin [180] (*thold* = 0.5 h), (C) 3-Methylphenol-formaldehyde resin [180] (*thold* = 0.5 h), (D) Saccharose coke [39].

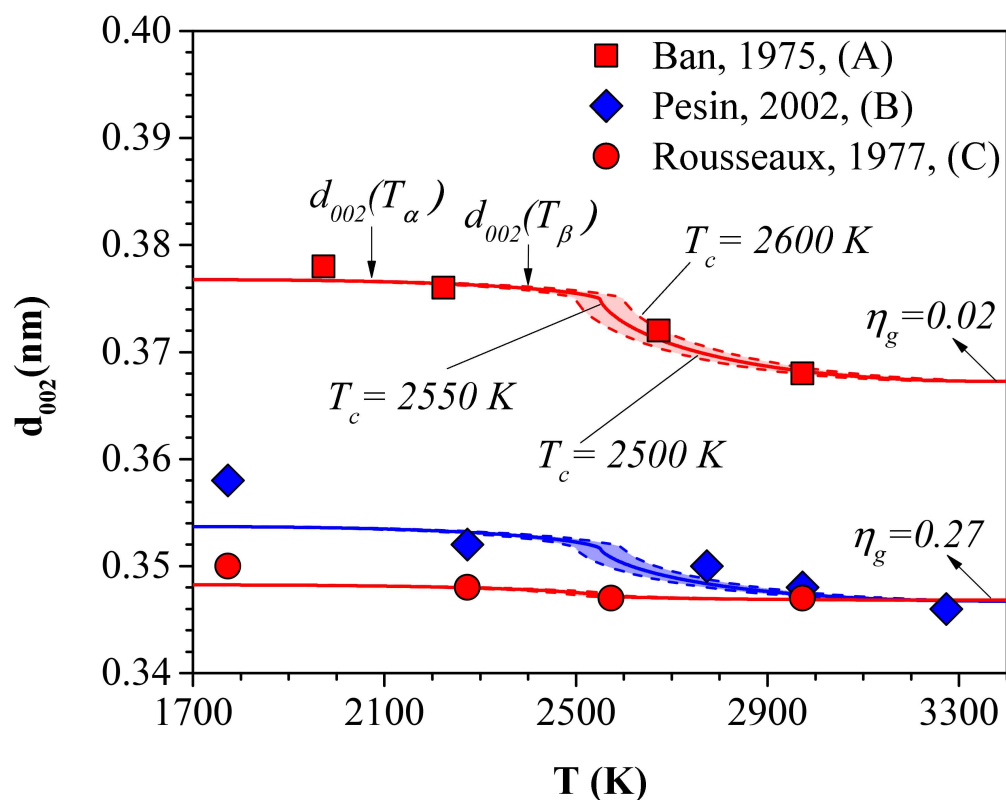


Figure 6.12 Comparison between the experimental measurements of Ban [173], Pesin [181] and Rousseaux [182] and the d_{002} calculated as a function of $d_{002}(T_\alpha)$ and $d_{002}(T_\beta)$ by the present graphitizability model where $T_\alpha = 2073\text{ K}$ and $T_\beta = 2400\text{ K}$ (Fig. 6.3). η_g is calculated with Eq. 6.19. The lens shape of the results illustrates the sensitivity due to $T_c = 2550 \pm 50\text{ K}$. Studied carbons : (A) Poly(vinylidene chloride) [173], (B) Phenol-formaldehyde resin [181], (C) Furfuryl alcohol glassy carbon [182].

6.3 Experimental carbonization study of chemical and structural properties correlated to $d_{002}(T_\alpha)$ and $d_{002}(T_\beta)$ for some graphitizable carbons

6.3.1 Constructing two phenomenological functions for δ_{002} and $d_{002}(T_\beta)$

Section 6.2.4 and 6.2.5 reinforced the validity of the graphitization mechanism of Fig. 6.2 and its associated physical model (whose algorithm of calculation was detailed in Fig. 6.3). The key conclusion was that, for the studied graphitizable and non-graphitizable carbons, η_g is a function of independent variables $d_{002}(T_\alpha)$ and $d_{002}(T_\beta)$. This function was developed through the combination of Equations 6.9 and 6.19. Equivalently, one can rewrite Equations 6.9 and 6.19 as Eq. 6.20 :

$$\eta_g = f(d_{002}(T_\beta), \delta_{002}) \quad (6.20)$$

The goal of Section 6.3 is to improve the scope of Eq. 6.20 through the phenomenological study of experimental factors correlated to $d_{002}(T_\beta)$ and δ_{002} (i.e. the two fundamental graphitization variables). One can assume that there exist two arbitrary functions (Equations 6.21 and 6.22) which could respectively predict $d_{002}(T_\beta)$ and δ_{002} as a function of some unknown number of independent variables x_i and y_i :

$$d_{002}(T_\beta) = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_i) \quad (6.21)$$

$$\delta_{002} = f(y_1, y_2, y_3, \dots, y_i) \quad (6.22)$$

Based on the kinetic studies of Fischbach [12], Fair [10], Hishiyama [65] and Fitzer [142], two independent variables of Equations 6.21 and 6.22 can be intuitively proposed : the heating rate (HR) of the carbonization/graphitization process (remembering here that we consider $T = T_{HT}$) and the holding time at maximal temperature (t_{hold}). Both parameters are required to model the effect of time on carbonization/graphitization. We thus obtain :

$$d_{002}(T_\beta) = f(\text{HR}, t_{hold}, \dots, x_i) \quad (6.23)$$

$$\delta_{002} = f(\text{HR}, t_{hold}, \dots, y_i) \quad (6.24)$$

The study of the time dependence of Equations 6.23 and 6.24 is beyond the scope of the

present work. Thus, the mathematical development of Equations 6.23 and 6.24 will be limited to a single well-defined heat treatment process (the pr_1 process) with operating parameters HR_1 and $t_{hold,1}$. We propose here that Equations 6.23 and 6.24 are each respectively defined with only one independent variable (apart from HR_1 and $t_{hold,1}$) : the orientation factor W_f for Eq. 6.23 and the graphitization resistance Ψ for Eq 6.24. Ψ can be interpreted as some dimensionless force which limits the reorganisation potential of the LMOs during the densification of the IM by the merging and flattening process (Fig. 6.2b). Equations 6.23 and 6.24 simplify to the following :

$$[d_{002}(T_\beta)]_{pr_1} = f(W_f) \quad (6.25)$$

$$[\delta_{002}]_{pr_1} = f(\Psi) \quad (6.26)$$

Walker [111, 183] proposed that the relative intensities of the carbon and silicon 002 X-ray diffraction peaks of a typical (carbon + silicon) powder can serve as a measure of the relative alignment of crystallites in a carbon (i.e. alignment of coke crystallites in Fig. 6.1b). Hence, W_f is calculated with Eq. 6.27 :

$$W_f = \left(\frac{A_C}{A_{Si}} \right)_{T_{semicoke}} \quad (6.27)$$

In Eq. 6.27, A_C is the area under the carbon 002 peak (above background levels) of the diffraction pattern of a given (carbon + silicon) powder sample where that carbon was obtained following primary carbonization [5, 9, 161] at the heat treatment temperature $T_{semicoke}$ (where $T_{semicoke} \sim 823\text{K}$). A_{Si} is the area under the silicon 002 peak (above background levels) of the diffraction pattern of a given (carbon + silicon) powder sample. As stated, W_f represents the relative alignment of crystallites in LMOs. The silicon serves as reference point for the relative measurement of the unsymmetrical nature of the material. Higher W_f are associated to a more symmetrical carbon material (i.e. the coke crystallites of the LMOs are well mutually oriented). Lower W_f are associated to less oriented carbon materials.

As stated, Ψ is the graphitization resistance of LMOs. The qualitative impact of Ψ on the physical behaviour of the merging and flattening process is as follows :

- Low Ψ : merging and flattening will yield a low number of lingering ATDs at T_c . The maximal concentration of NADs at T_c will be relatively low.
- High Ψ : merging and flattening will yield lingering ATDs at T_c . The maximal concentration of NADs at T_c will be relatively high.

Taking inspiration from the work of Walker [111, 183] and Oberlin [9], Ψ is defined with Eq. 6.28 (for the case of relatively low sulfur carbons) :

$$\Psi = \frac{1}{W_f} \cdot \left(\frac{\%O_{at.}}{\%H_{at.}} \right)_{T_{semicoke}} ; \text{ for } \%S_{wt.} < S_{low} \quad (6.28)$$

In Eq. 6.28, $\%O_{at.}$ and $\%H_{at.}$ are respectively the atomic percentages of oxygen and hydrogen of a carbon material following heat treatment at $T_{semicoke}$. $\%S_{wt.}$ is the weight percentage of sulfur following heat treatment at $T_{semicoke}$. Ψ is the product of two contributions : W_f (which represents the relative orientation of coke crystallites in LMOs) and the oxygen/hydrogen ratio. For relatively low sulfur carbons ($\%S_{wt.} < S_{low}$ where S_{low} is the lower sulfur content limit for the application of Eq. 6.28), Oberlin [9] showed that the specific oxygen/hydrogen composition ratio, following primary carbonization, was strongly correlated to the extent of the LMOs (i.e. L^{LMO}). Higher oxygen/hydrogen ratios are indicative of low L^{LMO} values while low ratios are associated to high L^{LMO} . For carbons with relatively high sulfur contents, it could be necessary to include the contribution of cross-linking sulfur atoms (sulfur present in the mGBs) to improve [5] Eq. 6.28. Indeed, it was proposed [9, 76] that cross-linking sulfur promotes the formation of smaller LMOs, a role similar to the one of oxygen. This could hint at the fact that cross-linking sulfur is primarily located in the mGBs, increasing their chemical stability relative to LMOs. Indeed, the greater thermodynamic stability of high sulfur mGBs would lower the probability of forming large LMOs during the solidification of the mesophase. However, based on recent calculations [77], sulfur was found to be an unstable cross-linking molecule. Also, it is unclear how the thermal release of thiophenic-like sulfur [60] present in the CC, which was proposed by some to be a graphitization promoter [7], affect the graphitization mechanism (e.g. possible lowering of the activation energy for the annealing of ATDs). Until consensus is reached on the nature of the interaction of sulfur and graphitization, its contribution to Eq. 6.28 will be neglected. Only in the case [9] of very high sulfur carbons would this simplification entails a significant deviation from reality. Kipling [78] proposed a sulfur content limit of $S_{low} \sim 9\%$ (weight) for such a strong deviation (sulfur measured following heat treatment 700 °C). S_{low} will thus serve as a limit for Eq. 6.28 until the role of cross-linking sulfur can be better implemented in view of the present graphitization theory.

Regardless of the role of sulfur, the purpose of Eq. 6.28 is to suggest that Ψ is function of crystallite orientation (W_f) and L^{LMO} , L^{LMO} itself being correlated to the oxygen/hydrogen ratio). Well-oriented crystallites (high W_f) will promote the formation of ATDs with very low activation energies for their thermal annealing process. This translates in greater annealing at

lower temperatures compared to less well-oriented crystallites which will form ATDs requiring the higher temperature residual healing process to anneal. Fewer lingering ATDs will persist up to T_c in well-oriented LMOs. Thus, high values of W_f will promote a more important graphitic reorganisation of LMOs (through ATD annealing) during the merging and flattening process ($\delta_r > 1$). On the other hand, low values of W_f will promote graphitic reorganisation of LMOs during the residual healing process. In short, less well-oriented crystallites (low W_f) promotes a higher resistance as the topology of the generated ATDs will be more prone to develop curvature (hence their higher annealing activation energy). Higher heat treatment temperatures ($T > T_c$) will thus be needed to anneal the lingering ATDs formed from these somewhat high curvature defects of the merging and flattening process.

Concerning the effect of L^{LMO} , carbons with low L^{LMO} values will tend to have a high surface/volume ratio for their LMOs. This in turn increases the relative presence of peripheral NADs and limits the maximal potential number of ATDs created during the merging and flattening process. Conceptually, as the relative presence of NADs increases, the lower the probability of forming large LMOs will be. In turn, this decreases the maximal number of ATDs which could potentially be present in the material following heat treatment at T_c . This negative effect on graphitizability can be counteracted upon by an increase of L^{LMO} . The present model is thus in agreement with Oberlin [36] main finding that graphitizable carbons (which usually have high δ_{002} values) have a high average L^{LMO} value.

Sections 6.3.2, 6.3.3 and 6.3.4 will present the carbonization/graphitization experimental results for the development of the two phenomenological functions of the present approach (Equations 6.25 and 6.26). The associated mathematical development of each function will also be discussed. The methodology to obtain said experimental data is detailed in Section 6.3.2. The present experimental study will be limited to the case of some graphitizable carbons.

6.3.2 Experimental method

The graphitizable carbons consist of 6 petroleum cokes (who have yet to complete their primary carbonization process) and 5 coal tar pitches. The cokes are identified as C1, C2, C3, C4, C5, C6 and the pitches as P1, P2, P3, P4, P5. All carbon materials were sequentially heat treated at $T_{semicoke}$ (i.e. 823 K), T_α (i.e. 2073 K) and T_β (i.e. 2400 K). HR_1 was equal to $\sim 4^\circ\text{C min}^{-1}$. This HR_1 value was selected as the experiments of Bonnamy [75] showed that it resulted in a value of $T_{semicoke} \sim 823\text{ K}$ (for most graphitizable pitches and cokes). The heating rate was the same for all heat treatments ($T_{semicoke}$, T_α , T_β). This specification is needed for the heat treatments at T_α and T_β to respect the simplification which yielded Equations

6.25 and 6.26 from Equations 6.23 and 6.24. The holding time at maximal temperature ($t_{hold,1}$) was chosen to be 10 minutes to emulate the graphitizability experiments of Monthieux [6]. $t_{hold,1}$ was also maintained constant for all heat treatments. These parameters (HR_1 and $t_{hold,1}$) define our heat treatment process pr_1 (i.e. the pr_1 conditions). Following heat treatment at $T_{semicoke}$, the oxygen, hydrogen and sulfur contents of all carbons were measured by LECO®combustion analysis. For carbons heat treated at $T_{semicoke}$, T_α and T_β , the X-Ray Diffraction (XRD) patterns were obtained following the standard methodology of Iwashita et al. [38, 184]. Mixtures of 80 % (weight fraction) carbon sample and 20 % (weight fraction) standard silicon were chosen for all XRD measurements. As detailed by Iwashita, raw XRD patterns were corrected for the Lorentz factor, the polarization factor, the absorption factor, the atomic scattering factor and for the background contribution. From the corrected XRD patterns, A_c and A_{Si} are respectively calculated by fitting the 002 "peak" (the word peak is loosely appropriate here as it is not a peak per say) of carbon and the reference silicon peak with individual Voigt functions. W_f is subsequently calculated with Eq. 6.27. Fig. 6.13 provides an example of a typical diffraction pattern for the calculation of the W_f parameter of coke C1. $d_{002}(T_\alpha)$ and $d_{002}(T_\beta)$ values of each sample were extracted from the respective corrected XRD patterns of carbons following heat treatment at T_α and T_β .

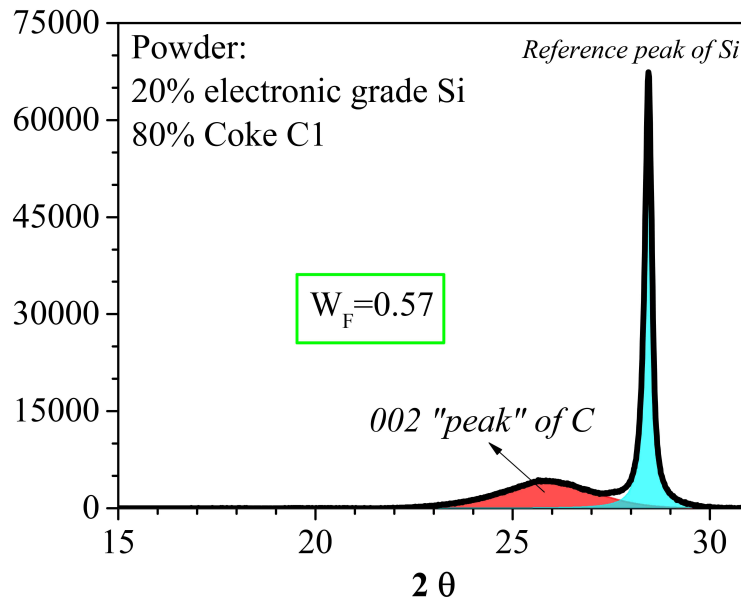


Figure 6.13 Corrected diffraction pattern of a powder mixture containing 80 % (weight) carbonized coke C1 (obtained following heat treatment at $T_{semicoke}$ where $T_{semicoke} = 823$ K) and 20 % (weight) electronic grade silicon. W_f is calculated with Eq. 6.27, where A_c is equal to the area in red and A_{Si} is equal to the area in light blue.

6.3.3 Misorientation class model for $d_{002}(T_\beta)$ as a function of W_f

Tables 6.3 and 6.4 present the measured values of W_f and $d_{002}(T_\beta)$ following heat treatment of the petroleum cokes (C1, C2, C3, C4, C5, C6) and the pitches (P1, P2, P3, P4, P5). Some hypothesis are needed to develop Eq. 6.25 from this experimental data. First, carbons are considered to be classified based on a criteria of (relatively) similar LMO size (L^{LMO} in Fig. 6.1a). The idea of a classification system based on L^{LMO} has been previously discussed by Oberlin [5]. In the present case, as graphitizable petroleum cokes and graphitizable coal tar pitches both typically [5, 9, 36, 39] develop $50 \text{ nm} < L^{LMO} < 100 \text{ nm}$, it is assumed that they belong to the same class of carbon materials (Class 7 according to Oberlin [5]). This implies Eq. 6.29 :

$$(L^{LMO})_{C1} \sim \dots \sim (L^{LMO})_{C6} \sim (L^{LMO})_{P1} \sim \dots \sim (L^{LMO})_{P5} \quad (6.29)$$

Important to note, Eq. 6.29 only state that the L^{LMO} of the studied carbons (C1, C2, C3, C4, C5, C6, P1, P2, P3, P4, P5) are relatively similar when compared to the L^{LMO} of other carbons classes (e.g. the important difference [168] between the L^{LMO} of graphitizable and non-graphitizable carbons). Next, it is supposed that there exists, for a given class of carbons heat treated at T_β , a function which calculates some statistical average distance (defined as $L_1(T_\beta)$) between the coke crystallites of LMOs as a function of the average misorientation degree of said LMOs (defined with $(W_f)^{-1}$). $L_1(T_\beta)$ is developed in the final stages of the mesophase solidification process (i.e. just prior to the end of primary carbonization). At this step, the order of the LMOs is close to be final, but individual crystallites still retain some mobility. For highly oriented materials (relatively large value for W_f), the developed $L_1(T_\beta)$ is minimal ($L_1(T_\beta) \sim L_1(T_\beta)_{min}$). Increasing misorientation results in a larger $L_1(T_\beta)$ (relative to the minimum value) due to the more important contribution of atomic repulsion between misoriented coke crystallites. However, there exists some peak value of W_f (W_c) where any further increase in misorientation will actually lower $L_1(T_\beta)$ due to the anisotropic nature of the graphenic structure of coke crystallites which implies reduced repulsion at a very high misorientation (low W_f). The value for $L_1(T_\beta)$ is set when the material solidifies at the semicoke stage. All in all, it is stated that the samples of Tables 6.3 and 6.4 belong to a *misorientation class* named G7(pr₁) (Class 7 LMOs heat treated under pr₁ conditions). This class is characterized by $0.45 < W_f < 0.85$ and $50 \text{ nm} < L^{LMO} < 100 \text{ nm}$. As stated in Section 6.3.2, it is produced with the following pr₁ process : $HR_1 \sim 4^\circ\text{C min}^{-1}$ and $t_{hold,1} = 10 \text{ min}$. For the present misorientation class G7(pr₁), a simple peak function (Eq. 6.30) models the anisotropic repulsion phenomena :

$$[L_1(T_\beta) - L_1(T_\beta)_{min}]_{pr_1} = B_1 \frac{S_1(e^{-B_1(\frac{W_c}{W_f}-1)})}{(1 + e^{-B_1(\frac{W_c}{W_f}-1)})^2} \quad ; \text{ for } 0.45 < W_f < 0.85 \quad (6.30)$$

Table 6.3 Measured values of the interlayer spacing $d_{002}(T_\beta)$ and the relative orientation of coke crystallites in LMOs (W_f). All values for the measured properties were obtained from the XRD patterns of various green petroleum cokes (C1, C2, C3, C4, C5, C6) following heat treatment under pr_1 conditions. W_f was calculated with Eq. 6.27 for carbons heat treated at $T_{semicoke}$ ($T_{semicoke} = 823$ K). The value of T_β was arbitrarily defined as 2400 K in Section 6.2.3. The experimental error [38] on $d_{002}(T_\beta)$ measurements is, at best, 2×10^{-4} nm. The measured error on W_f is ~ 0.03 .

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Measured property						
W_f	0.57	0.8	0.62	0.6	0.71	0.64
$d_{002}(T_\beta)$ (nm)	0.3406	0.3400	0.3399	0.3400	0.3399	0.3398

Table 6.4 Measured values of the interlayer spacing $d_{002}(T_\beta)$ and the relative orientation of coke crystallites in LMOs (W_f). All values for the measured properties were obtained from the XRD patterns of various coal tar pitches (P1, P2, P3, P4, P5) following heat treatment under pr_1 conditions. W_f was calculated with Eq. 6.27 for carbons heat treated at $T_{semicoke}$ ($T_{semicoke} = 823$ K). The value of T_β was arbitrarily defined as 2400 K in Section 6.2.3. The experimental error [38] on $d_{002}(T_\beta)$ measurements is, at best, 2×10^{-4} nm. The measured error on W_f is ~ 0.01 .

	P1	P2	P3	P4	P5
Measured property					
W_f	0.5	0.52	0.52	0.52	0.47
$d_{002}(T_\beta)$ (nm)	0.3414	0.3413	0.3413	0.3414	0.3413

In Eq. 6.30, S_1 and B_1 are fitting parameters for the G7(pr_1) class of carbons. According to the present approach, for a given mistorientation class, the increase in $d_{002}(T_\beta)$ relative to the minimal value at ideal orientation ($d_{002}(T_\beta)_{min}$) is due to the average increase of $L_1(T_\beta)$ relative to $L_1(T_\beta)_{min}$. Hence, this variation in $d_{002}(T_\beta)$ can be calculated as a function of W_f with Eq. 6.31 :

$$[d_{002}(T_\beta) - d_{002}(T_\beta)_{min}]_{pr_1} = \int_{\infty}^{W_f} [L_1(T_\beta) - L_1(T_\beta)_{min}]_{pr_1} dW_f \quad (6.31)$$

Combining Equation 6.30 and 6.31 yields :

$$[d_{002}(T_\beta) - d_{002}(T_\beta)_{min}]_{pr_1} = \frac{S_1}{1 + e^{-B_1(\frac{W_c}{W_f} - 1)}} \quad ; \text{ for } 0.45 < W_f < 0.85 \quad (6.32)$$

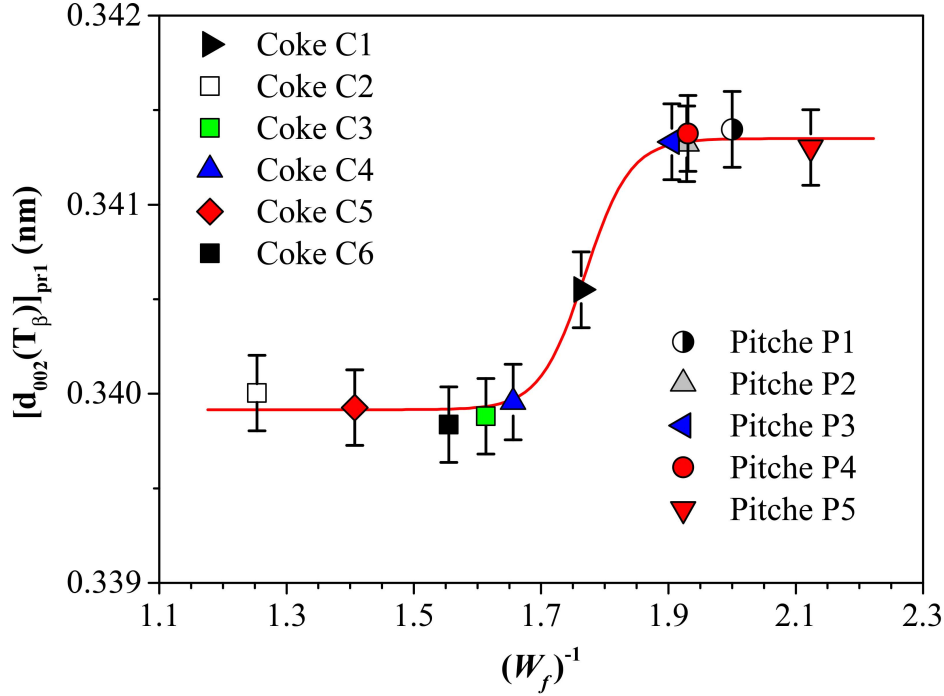


Figure 6.14 Comparison between the experimental measurements of $d_{002}(T_\beta)$ of Tables 6.3 and 6.4 and the results of Eq. 6.32 (where $S_1 = 0.0014$ nm, $B_1 = 50$, $d_{002}(T_\beta)_{min} = 0.3399$ nm, $W_c = 0.57$) as a function of W_f ($0.45 < W_f < 0.85$) for the misorientation class G7(pr_1). The operating parameters of the heat treatment process to obtain this data (process pr_1) are $HR_1 \sim 4^\circ\text{C min}^{-1}$ and $t_{hold,1} = 10$ min. T_β was arbitrarily defined as 2400 K in Section 6.2.3. The experimental error [38] on $d_{002}(T_\beta)$ measurements is, at best, 2×10^{-4} nm.

To validate the present development of Eq. 6.25 (i.e Eq. 6.32), Fig. 6.14 presents the relevant results in the $0.45 < W_f < 0.85$ region for the present class of carbons (class G7(pr_1)). From Fig 6.14, it is concluded that Eq. 6.32 is in good agreement (NS > 0.99) with the experimental data of the selected graphitizable carbons. However, it is premature to state that the present reasoning could readily apply to other classes of carbons. Additional graphitization data is needed as to avoid speculative conclusions on the effect of a change of misorientation class (through either a decrease or increase in L^{LMO}) on the parameters of Fig. 6.14 (e.g. S_1 , $d_{002}(T_\beta)_{min}$, W_c). This endeavour is beyond the scope of the present paper. The aim here is only to show that it is possible to develop Eq. 6.25 for single class of graphitizable carbons with Eq. 6.32. Nonetheless, considering the excellent agreement presented in Fig. 6.14, it is reasonable to conclude that Eq. 6.32 is an acceptable *limited* development of Eq. 6.25 under

the restrictions that a given carbon belongs to the misorientation class G7(pr_1).

6.3.4 First-order non-homogeneous differential equation model for the calculation of δ_{002} as a function of ψ

Tables 6.5 and 6.6 present the measured oxygen/hydrogen atomic ratios following heat treatment at T_{semicoke} for samples C1 to C5. The $d_{002}(T_\alpha)$ values and Ψ values are also presented. For all carbons (C1, C2, C3, C4, C5, C6, P1, P2, P3, P4, P5), the measured sulfur content following heat treatment at T_{semicoke} was found to be well below S_{low} . Hence, Eq. 6.28 calculates Ψ for the samples.

Table 6.5 Measured values of the oxygen/hydrogen ratios $\left(\frac{\%O_{\text{at.}}}{\%H_{\text{at.}}}\right)$ and associated graphitization resistances (Ψ) of various green petroleum cokes (C1, C2, C3, C4, C5, C6) following heat treatment at T_{semicoke} under pr_1 conditions. Values of $d_{002}(T_\alpha)$ are also presented for said carbons following heat treatment at T_α under pr_1 conditions. For all carbons, the sulfur weight content ($\%S_{\text{wt.}}$) following heat treatment at T_{semicoke} is less than S_{low} ($\sim 9\%$ weight). Thus, Ψ can be calculated with Eq. 6.28. The value [9, 161] of T_{semicoke} in the present work is 823 K. T_α was arbitrarily defined at 2073 K in Section 6.2.3. The experimental error on the oxygen/hydrogen ratio is $\sim 2 \times 10^{-3}$. The experimental error on Ψ is $\sim 4 \times 10^{-3}$. The experimental error [38] on $d_{002}(T_\beta)$ measurements is, at best, 2×10^{-4} nm.

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Measured property						
$\left(\frac{\%O_{\text{at.}}}{\%H_{\text{at.}}}\right)$	0.047	0.035	0.057	0.050	0.055	0.051
Ψ	0.083	0.044	0.092	0.082	0.078	0.080
$d_{002}(T_\alpha)$ (nm)	0.3432	0.3428	0.3425	0.3428	0.3427	0.3425
$(\%S_{\text{wt.}})$	1.1	1.7	3.2	1.8	2.5	2.4

To model the data of Tables 6.5 and 6.6, a final *Ansatz* is required :

Ansatz 4 : "Considering Ψ as some dimensionless force which resists graphitization, considering δ_r as a dimensionless displacement (δ_r independent of Ψ), the dimensionless work (W_{mf}) associated to the merging and flattening process between T_β and T_α (remembering that $T = T_{HT}$) is estimated with Eq. 6.33."

$$W_{mf} \sim \Psi \delta_r \quad (6.33)$$

From Eq. 6.33, the following proportionality can be mathematically derived :

Table 6.6 Measured values of the oxygen/hydrogen ratios $\left(\frac{\%O_{at.}}{\%H_{at.}}\right)$ and associated graphitization resistances (Ψ) of various coal tar pitches (P1, P2, P3, P4, P5) following heat treatment at $T_{semicoke}$ under pr_1 conditions. Values of $d_{002}(T_\alpha)$ are also presented for said carbons following heat treatment at T_α under pr_1 conditions. For all carbons, the sulfur weight content ($(\%S_{wt.})$) following heat treatment at $T_{semicoke}$ is less than S_{low} ($\sim 9\%$ weight). Thus, Ψ can be calculated with Eq. 6.28. The value [9, 161] of $T_{semicoke}$ in the present work is 823 K. T_α was arbitrarily defined at 2073 K in Section 6.2.3. The experimental error on the oxygen/hydrogen ratio is $\sim 2 \times 10^{-3}$. The experimental error on Ψ is $\sim 4 \times 10^{-3}$. The experimental error [38] on $d_{002}(T_\beta)$ measurements is, at best, 2×10^{-4} nm.

Measured property	P1	P2	P3	P4	P5
$\left(\frac{\%O_{at.}}{\%H_{at.}}\right)$	0.002	0.005	0.001	0.002	0.004
Ψ	0.003	0.009	0.003	0.003	0.008
$d_{002}(T_\alpha)$ (nm)	0.3431	0.3431	0.3431	0.3431	0.3431
$(\%S_{wt.})$	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5

$$\frac{1}{\delta_r} \frac{d\delta_r}{d\Psi} \propto \frac{1}{\Psi} \quad (6.34)$$

The proportionality of Eq. 6.34 is the premise of the present development of Eq. 6.26 ($[\delta_{002}]_{pr_1} = f(W_f)$). The aim of said development is the accurate reproduction of the data of Tables 6.5 and 6.6. The following first-order non-homogeneous differential equation (Eq. 6.35) is the selected approach to develop Eq. 6.26 which meets this aim while accounting for the proportionality of Eq. 6.34 :

$$\frac{1}{\delta_r} \frac{d\delta_r}{d\Psi} = \frac{a}{\Psi} - b \quad (6.35)$$

In Eq. 6.35, a and b are fitting parameters which are adjusted to best reproduce the data. Integrating Eq. 6.35 yields :

$$\left[\frac{\delta_{002}}{\delta_c} \right]_{pr_1} = C_2 \frac{\Psi^a}{e^{b \cdot \Psi}} \quad (6.36)$$

In Eq. 6.36, C_2 is the integration constant of Eq. 6.35. δ_c was previously defined in Table 6.2 (Section 6.2.4). Adequate fitting of the parameters of Eq. 6.36 provides a mathematical function which can reproduce the data of Tables 6.5 and 6.6 (data obtained under pr_1 conditions). The results are presented in Fig. 6.15.

It is concluded that Eq. 6.36 is in good agreement (NS = 0.83) with the experimental

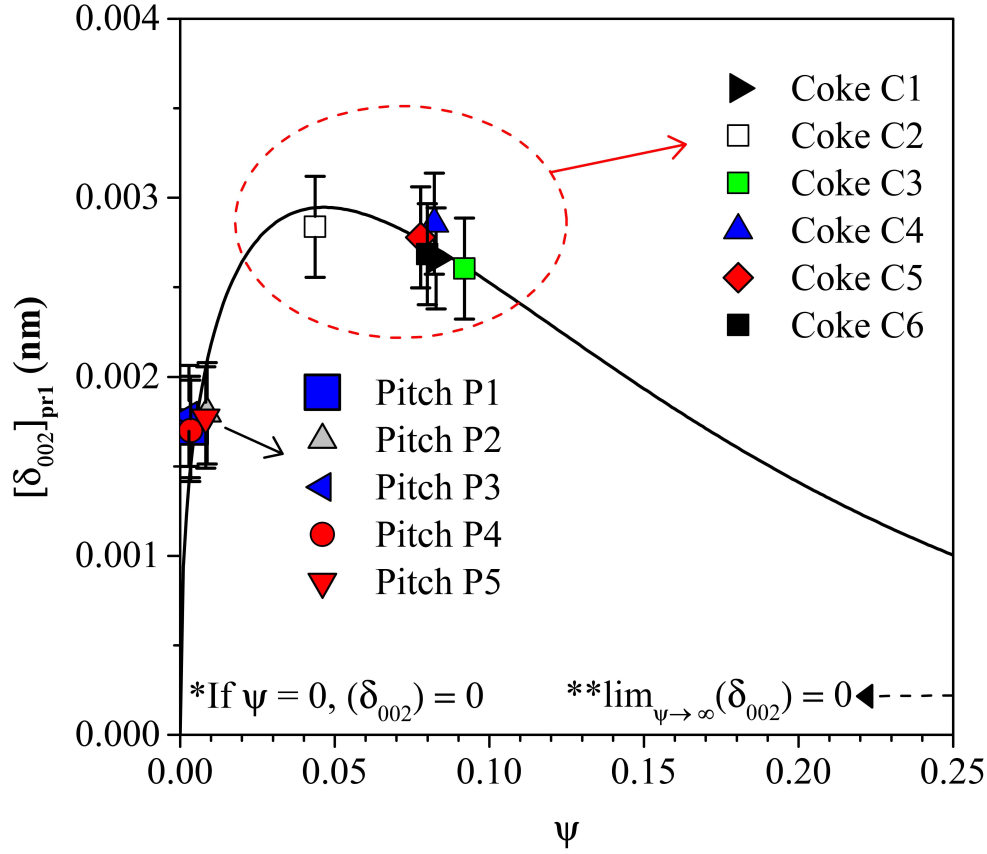


Figure 6.15 Comparison between the experimental measurements of δ_{002} as a function of Ψ (Tables 6.5 and 6.6) and the results of Eq. 6.36 (where $C_2 = 12.5$, $a = 0.4$, $b = 8.6$). The operating parameters of the heat treatment process (process pr_1) to obtain the experimental data are $HR_1 \sim 4^\circ\text{C min}^{-1}$ and $t_{hold,1} = 10 \text{ min}$. The experimental error [38] on $d_{002}(T_\beta)$ measurements is, at best, $2 \times 10^{-4} \text{ nm}$.

data obtained from the heat treatment of some graphitizable carbons. At the 0.05 level, Pearson, Spearman and Kendall correlation tests did not reveal significant correlation in our experimental data between W_f and Ψ . The range of application of Eq. 6.36 should be limited to $0 < \Psi < 0.1$ and to carbons heat treated under pr_1 conditions. To validate Eq. 6.36 at $\Psi > 0.1$ values, a greater variety of graphitizable and non-graphitizable carbons would need to be carbonized/graphitized. However, this is beyond the scope of the present work.

Nonetheless, two theoretical aspects concerning the mathematical limits of Eq. 6.36 can be extracted from analysing Fig. 6.15. First, the case when Ψ is equal to 0. Physically, this represents a zero resistance LMO which is only possible if said LMO is composed of a single coke crystallite (i.e. $L_a = L^{LMO}$). This is explained by the fact that the graphitization resistance is a consequence of the densification of the IM during merging and flattening. Thus,

if the LMO is composed of a single crystallite, this difficulty is de facto null as no IM is present in the structure. Another feature concerns the limit of Eq. 6.36 as Ψ approaches infinity ($\lim_{\Psi \rightarrow \infty}(\delta_{002}) = 0$). This represents the case scenario where, for very small LMOs (a property correlated to high values of the oxygen/hydrogen ratio following primary carbonization), the merging and flattening process will not be able to reorganize the structure in a notable fashion. This is due to the intrinsic high generation of NADs relative to the generation and annealing of ATDs as small L^{LMO} values are associated to high surface/volume ratios for the LMOs (which favours the formation of NADs over ATDs). According to the present graphitization mechanism, these two theoretical limits must be respected regardless of the mathematical approach to Eq. 6.26. The fact that Eq. 6.36 respects those limits while simultaneously reproducing the available experimental data reinforces its validity in view of the present work.

Combining Eq. 6.36 with the mathematical development presented in Section 6.2.3 provides some additional theoretical understanding on the graphitization behaviour of some atypical carbons (e.g. the high perfection non-graphitizable catalytically-produced graphenic carbons previously discussed [1]). Lets suppose that some high temperature process operating at $T \sim 2073$ K produces an hypothetical non-graphitic carbon (named PG-1) characterized by $d_{002} = X$ (where X is some arbitrary d_{002} value greater than 0.3354 nm), $L_a = L^{LMO}$, a very high carbon content (almost all heteroatoms have been removed following heat treatment at 2073 K) and a ATD-free inner structure for the coke crystallites (meaning the LMO is a single crystallite as $L_a = L^{LMO}$). As no IM is present in PG-1, the graphenic layers of the coke crystallite would remain of high perfection (relative to other carbons where $L_a \ll L^{LMO}$) as any densified IM distorts the LMO. The following question thus arises : would PG-1 graphitizes following any given heat treatment process at $T > 2073$ K. Conceptually, as $L_a = L^{LMO}$, it can be implied that no IM would be present in PG-1. Hence, according to the present graphitization theory, the value of Ψ of PG-1 is null. Applying Eq. 6.36, this would imply a δ_{002} value of 0 (independent of the heat treatment process parameters). Combining this information with Equations 6.7, 6.8 and 6.18 results in the following equality (Eq. 6.37) :

$$d_{002}(T = 2073 \text{ K}) = d_{002}(T_\beta) = d_{002}(T_c) = d_{002}(T_e^0) = X \quad ; \text{ if } L_a = L^{LMO} \quad (6.37)$$

Consequently, as $L_a = L^{LMO}$, PG-1 will not graphitize following thermal graphitization. Indeed, to fuel graphitization, PG-1 would only have access to the consumption of NADs as a possible driving vector for the transformation of the structure. However, NADs have, by definition, a very high activation energy for their annealing process (which explains why they persist under normal heat treatment conditions). Hence, some IM (which transforms

into ATDs during merging and flattening) is needed to drive the graphitization process, a conclusion independent of the value of L^{LMO} . Therefore, it can be said that high L^{LMO} ATD-free non-graphitic carbons characterized by $L^{LMO} = L_a$ are non-graphitizable. In contrast, high L^{LMO} non-graphitic carbons characterized by $L^{LMO} > L_a$ can graphitize (to some extent) as they contain some amount of IM in their intra-LMO structure (as ATDs form from the temperature-densified IM).

6.4 Conclusion

The present paper discussed of a new theory for the thermal graphitization process. It is inspired from the thermodynamic work of Ouzilleau [56, 161, 168], the work of Franklin [8, 46], Oberlin [6, 9, 36, 75] and many others [10–12, 40, 40, 79, 90, 112, 183]. The present theory provides a better understanding of what affects graphitizability, described in terms of the Ultimate Graphitizability η_g (Eq. 6.19) of some graphitizable and non-graphitizable carbons. To do so, a simplified topological graphitization mechanism was proposed (Fig. 6.2). This topology-based model successfully reproduced the graphitization behaviour of various non-graphitizable and graphitizable carbons. From this graphitizability model (considering $T = T_{HT}$), it was concluded that η_g is a function of solely δ_{002} (where $\delta_{002} = d_{002}(T_\alpha) - d_{002}(T_\beta)$) and $d_{002}(T_\beta)$. T_α and T_β were respectively arbitrarily defined as 2073 K and 2400 K. Comparative analysis between the experimental data for some graphitizable carbons and the model calculations for $d_{002}(T)$ between T^0_i (~ 1700 K) and T^0_e (~ 3400 K) yielded a Nash-Sutcliffe (NS) coefficient of 0.97 (perfect reproduction of the data would have resulted in $NS = 1$). For the case of some non-graphitizable carbons, in the same temperature range, $NS = 0.91$. According to the present model, the graphitizability of a carbon is generally proportional to the extent of its constituting LMOs (i.e. high L^{LMO} values generally results in higher graphitizability). This is in agreement with the model of Oberlin [9, 36, 39]. The one exception to this rule is when a carbon material approaches the limiting scenario of a single coke crystallite LMO (where $L_a = L^{LMO}$). In that case, the absence of annealable topological defects (ATDs) freezes the carbon structure, preventing graphitization. The present model accounts for both graphitization behaviours (the Oberlin's behaviour and the single coke crystallite LMO scenario). Some limitations of the present approach to graphitizability (whose algorithm of calculation was detailed in Fig. 6.3) are as follows :

- The model does not account for the effect of heteroatom release which modifies the graphitization behaviour of most graphitizable and non-graphitizable carbons (relative to a theoretical pure carbon material) between T^0_i and approximately 2073 K.
- The model precision is affected by the error on T_c (where $T_c = 2550 \pm 50$ K), especially

near the critical region ($T \sim T_c$).

- The model precision is also dependent on the error of the measured $d_{002}(T_\alpha)$ and $d_{002}(T_\beta)$.

The key strength of the present model over previous approaches [8, 9, 11, 46] remains its ability to predict graphitizability as a continuous spectrum ranging from graphitizable to non-graphitizable carbons. This feature of graphitizability is most fundamental [6] and has not been quantitatively modelled before.

Further developing on the present concepts of the present graphitization formalism, two additional phenomenological equations were proposed to correlate δ_{002} and $d_{002}(T_\beta)$ to properties of carbons developed following primary carbonization. Two models were proposed : $d_{002}(T_\beta)$ as a function of the orientation factor W_f (Eq. 6.32), δ_{002} as a function of the graphitization resistance Ψ (Eq. 6.36). The functions were parametrized based on new experimental data obtained from the carbonization/graphitization (under pr_1 conditions) of some graphitizable carbons (petroleum cokes and coal tar pitches). pr_1 conditions were defined as $HR_1 \sim 4^\circ\text{C min}^{-1}$ and $t_{hold,1} = 10$ min. Both functions were developed and validated for a single misorientation class of carbon materials (classification [5] based on the criteria of similar L^{LMO} values) : the misorientation G7(pr_1) class ($50 \text{ nm} < L^{LMO} < 100 \text{ nm}$). In the case of Eq. 6.32, the conclusion was that, for the misorientation class G7(pr_1), $d_{002}(T_\beta)$ continuously varies as a function of $(W_f)^{-1}$ from an oriented d_{002} plateau to a misoriented plateau of higher d_{002} value. Comparison of Eq. 6.32 calculations (in the range $0.45 < W_f < 0.85$) to the experimental data obtained from the heat treatment of the present class of carbons (G7(pr_1)) resulted in $NS > 0.99$.

As for Eq. 6.36 (δ_{002} as a function of the graphitization resistance Ψ), the key conclusion was that higher values of Ψ generally decreases the value of δ_{002} , except in the very low Ψ region. This exception was explained by the system approaching the limiting scenario where $L_a = L_{LMO}$ when Ψ approaches the null value (i.e. the single coke crystallite LMO). Also, considering that Ψ is dependent on the extent of LMOs, and that the extent of the LMOs is dependent on the oxygen/hydrogen atomic ratio (for relatively low sulfur carbons), high Ψ values are generally associated to high oxygen/hydrogen atomic ratios (ratio measured following primary carbonization). Thus, δ_{002} decreases as the oxygen/hydrogen ratio increases (with the exception of the $L_a = L^{LMO}$ limit at very low Ψ). The possible contribution of cross-linking sulfur to Ψ was neglected in the present model. This should not be problematic for the validity of the conclusions as the studied carbons all possessed relatively low sulfur content (i.e. $\%S_{wt.} < S_{low}$ where S_{low} was defined [78] as $\sim 9\%$ weight). Thus, the contribution of sulfur to the Ψ of such carbons should be small. To validate Eq. 6.36, the calculations were

compared to the experimental data obtained from the carbonization/graphitization of the selected graphitizable carbons. For these results, $NS = 0.83$.

Future work will focus on exploring if Equations 6.32 ($d_{002}(T_\beta)$ as a function of W_f) and 6.36 (δ_{002} as a function of Ψ) can be extended to greater number of misorientation classes (i.e. $L^{LMO} < 50$ nm or $L^{LMO} > 100$ nm). Moreso, kinetic studies where the time-dependent heat treatment operating parameters (HR and t_{hold}) are varied could provide further insight on the interplay between time and graphitization. Overall, enhancing the present model in any of these two directions could potentially provide a reliable method to estimate η_g for various graphitizable and non-graphitizable carbons heat treated under variable HR and t_{hold} conditions solely as a function of properties developed following primary carbonization (i.e. Ψ and W_f).

6.5 Acknowledgements

The authors are thankful to Professor Malcolm Heggie for valuable discussions. We would also like to thank Dr Martin Brassard for his support regarding the design of the carbonization and graphitization experiments. This project was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, Alcoa, Hydro Aluminium, Constellium, Rio Tinto and the FRQNT.

CHAPITRE 7 ARTICLE 4 : PREDICTION OF CO₂/CO FORMATION FROM THE (PRIMARY) ANODE PROCESS IN ALUMINIUM ELECTROLYSIS USING AN ELECTROTHERMODYNAMIC MODEL (FOR COKE CRYSTALLITES)

Philippe Ouzilleau, Aïmen E. Gheribi and Patrice Chartrand

Published in Electrochimica Acta volume 259, pages 916-29 October 31 2017

Abstract : An electrothermodynamic model is proposed for the carbon anode consumption of the aluminium electrolysis process. Anode consumption produces a primary anode gas composed of CO and CO₂. Experimentally, higher electrolysis potentials at the bath/anode interface promotes the formation of CO₂ over CO, reducing the carbon consumption at the cost of greater power requirement. Based on the graphenic character of the anode nanostructure, the model successfully predicts this phenomena. The model predicts the charge capture phenomena occurring at the bath/anode interface during electrolysis as a function of the extent of the graphenic crystallites of the carbon anode. Calculated electrolysis CO₂/CO ratios are also in good agreement with experimental values. The electrothermodynamic model for the interdependence between the structural, chemical and electrical properties of the anode graphenic crystallites and the primary anode gas CO₂/CO ratio could improve industrial optimization of the anode consumption for various nanostructures and interface potentials. For example, it is predicted that increasing the maximal heat treatment temperature of the anode by 100 K (which improves the extent of the graphenic nanostructure) could lower the anode consumption by $\sim 6\%$, similar to experimentally reported values ($\sim 9\%$).

7.1 Introduction

Aluminium is the most important nonferrous metal in terms of global consumption [185]. Production of this metal through electrolysis is associated with important emissions of greenhouse gases (CO₂, CO and CF₄). The 2014 worldwide production of aluminium [186] caused the emission of ~ 400 million tons CO₂ (considering 7.88 tons of CO₂ per ton of produced aluminium [187], a realistic approximation for average [188] worldwide industrial conditions). This amount equalled roughly 1 % of the 2014 global CO₂ emissions [189]. Approximately, 70 % [187] of the 7.88 tons of CO₂ per ton of aluminium (5.67 tons) originates from the electrolysis cell, the remainder being caused by the alumina refining step. Two of the most important greenhouse gases associated with aluminium are CO₂ (direct greenhouse gas) and

CO (indirect [190, 191] greenhouse gas). Based on the results of a previous life cycle analysis assessment [187], CO and CO₂ emissions from the electrolysis step are generated by two contributions : the production of electrical energy (70 %) in order to supply the energy intensive electrolysis cell and the progressive consumption of the prebaked carbon anode (27 %) for the reduction of Al₂O₃ to Al (see Reactions 7.1 and 7.2). The prebaked carbon anode is the standard technology in modern electrolysis cells [192] compared to other methods. Prebaked anodes are produced in a separate process prior to electrolysis. A heat treatment procedure ("baking") operated at around $T_{HT} = 1450$ K transforms the initial carbonaceous matter, typically a mixture of calcined petroleum coke and coal tar pitch, in prebaked anodes. These will be subsequently consumed by the main electrolysis reaction (Reaction 7.1) :



At lower *anodic interface potentials*, E , Reaction 7.2 proceeds, to some degree, resulting in a higher carbon consumption. E is defined as the electric potential at the interface between the carbon anode and the electrolysis bath. E is measured [192, 193] by subtracting the various resistivity contributions of the electrolysis cell potential measured relative to an aluminium reference electrode. As E can be related to the electrolysis current density by Tafel equation [192, 194], the dominance of Reaction 7.1 over Reaction 7.2 during aluminium electrolysis is also reported in processes operating at high current density.



This peculiar phenomena has been experimentally validated by many authors [192, 195]. Some key findings are given here. Thonstad [108] showed with great care that Reaction 7.1 is the primary reaction for current densities above 0.1 A cm^{-2} . However, at very low current densities (smaller than 0.05 A cm^{-2}), some CO is generated by the electrolysis process. Silny and Utigard [196] obtained similar results for their experiment with pyrolytic graphite anodes and spectrographic graphite. For pyrolytic graphite anodes, a 0.7 A cm^{-2} current density resulted in an anode gas containing 2 to 5 % CO. Ginsberg and Wrigge [197] reported appreciable CO generation for current densities below 0.06 A cm^{-2} which is close to the threshold value of Thonstad [108]. Electrolysis measurements by Frazer and Welch [198] based on fast sweep voltammetry highlighted a current peak when $E = 1.05 \text{ V}$. This was attributed to the formation of CO. To improve the environmental route to aluminium production, it has been proposed [21, 199–201] that the aluminium electrolysis process should aim at minimizing the electrolysis carbon consumption (i.e. maximize carbon atom economy by having Reaction

7.1 \gg Reaction 7.2) while maximizing energy efficiency of the production process. This approach to improving the aluminium electrolysis process is based on findings such as the ones of Farr-Warton et al. [202] who reported a decrease in carbon consumption with increasing current density. Farr-Warton suggested that this phenomena was due to the formation of CO by Reaction 7.2 being dominant at low current density, an hypothesis consistent with Thonstad [108] claims.

A difficulty arises from the fact that, according to the Boudouard equilibrium (Reaction 7.3), for a typical electrolysis temperature of 1230 K, Reaction 1 should not significantly occur in the electrolysis cell (Reaction 7.1 \ll Reaction 7.2). However, it is reported [192] that high anodic interface potentials causes a marked departure from the Boudouard equilibrium (Reaction 7.1 \gg Reaction 7.2) while low anodic interface potentials have a reverse effect (Reaction 7.1 \ll Reaction 7.2). The intricate interdependence between E , Reaction 7.1 and Reaction 7.2 is further complicated by the fact that it is affected [203] by the extent [8] of the graphenic nanostructure of the carbon anode and the electrolysis temperature T . Jarek and Thonstad [203] reported that the excess electrolysis carbon consumption relative to Reaction 7.1 decreased when the anode was baked at an increased maximal temperature (which further develop the average size of graphenic crystallites within the carbon anode). Concerning the effect of electrolysis temperature, Silny et al. [204] reported that increasing the temperature of the cell during electrolysis promotes the generation of CO relative to CO₂ which results in an increased carbon consumption. A possible way to reduce the environmental impact has been proposed in previous work [21, 199]. The carbon anode structure could be optimized to minimize simultaneously both the anodic interface potential and the *primary anode consumption* (anode consumption by Reactions 7.1 and 7.2). Minimizing the anodic interface potential would reduce power requirements, while the latter would reduce the total emission of CO₂ and CO per Al produced (Reactions 7.1 and 7.2). This optimization could also improve the energy efficiency of the overall production process, as fewer carbon anodes would be required per unit production of Al. The production of the prebaked carbon anodes requires a high input of energy for the "baking" of the initial carbonaceous matter to obtain the final electrolysis anode. However, a fundamental understanding of this triple interdependence (primary anode consumption, anodic interface potential and anodic nanostructure) is lacking. This hinders any reliable optimization calculations. A model was previously proposed by Drossbach [109] for the two-way interdependence between the primary anode consumption and the anodic interface potential. However, the physical basis of this previous model was challenged [192], the strongest criticism being that it did not consider the carbon anode to be an active component when modelling the thermodynamic departure from the Boudouard equilibrium as a function of E .



The present work proposes a new electrothermodynamic model for the prediction of the CO_2/CO emission ratios resulting from the consumption of the carbon anodes by Reactions 7.1 and 7.2 under various electrolysis and anode structure conditions. The variables are temperature, extent of the graphenic nanostructures and anodic interface potential. Section 7.2 will present the structural, thermodynamic and electrical components of the model. The model will be validated in Section 7.2 based on a comparative analysis with "capacitance" experimental measurements (measured at the electrolysis bath/carbon anode interface). In this work, the term "capacitance" must be interpreted solely as a charge/potential ratio Q/E measured at the interface (where Q is defined as the captured charge density). The Q/E ratio is different from conventional capacitive phenomena (as discussed in Section 7.2.3). For this reason, it requires a new approach for predictive calculations; hence the present electrothermodynamic model. Section 7.3 will present the prediction of the CO_2/CO ratios resulting from primary anode consumption. Calculations of the model will be compared to experimental measurements and the predictions of the Drossbach [109] model. This will demonstrate the predictive value of the present electrothermodynamic model. Section 7.4 will present results of the model relevant in an industrial context.

7.2 The electrothermodynamic model for the carbon anode

7.2.1 Structural and thermodynamic assumptions

The detailed thermodynamic/structural modelling of the Gibbs energy of the carbon nanostructure of the electrolysis anode was presented in previous papers on the carbon-hydrogen [56] and carbon-sulfur systems [60]. The model was validated through the prediction, within experimental error limits, of the thermal dehydrogenation and desulfurization, up to 2550 K, of soft carbons (e.g. petroleum coke), the typical carbon source when producing electrolysis carbon anodes. As the Gibbs energy of the carbon structure serves as a basis for the present electrothermodynamic model, key aspects are restated here. Following heat treatment at ~ 1450 K, the structure of the carbon anode is best described as an ensemble of graphenic crystallites, each crystallite consisting of a stack of graphene layers. These crystallites are turbostratic [46], meaning that no long-range three-dimensional order (i.e. graphitic order) is found between the individual layers. For high heat treatment temperatures ($T_{HT} > 2550$ K [161]), some degree of graphitic ordering may develop in the final structure, a behaviour associated with soft (graphitizable) carbons. As the structure of the crystallites can vary widely,

a simplification was necessary resulting in the conceptualization of an idealized crystallite [56]. The idealized structure of a crystallite (hereinafter referred [56] to as coke crystallites) is presented in Fig. 7.1. In Fig. 7.1, L_a is the crystallite diameter, D_{aa} is the lattice constant of graphite ($D_{aa} = 0.2461$ nm [205]), L_c is the stacking height and d_{002} is the interlayer spacing. In the present model, d_{002} is equal to 0.344 nm, a good estimate of the average interlayer spacing in turbostratic carbons [46]. The average number of graphenic layers in a stack, \bar{m} , is estimated [206] by Eq. 7.4 (assuming a large population of coke crystallites in a carbon anode). Similarly, the average value of \bar{n} is estimated by Eq. 7.5.

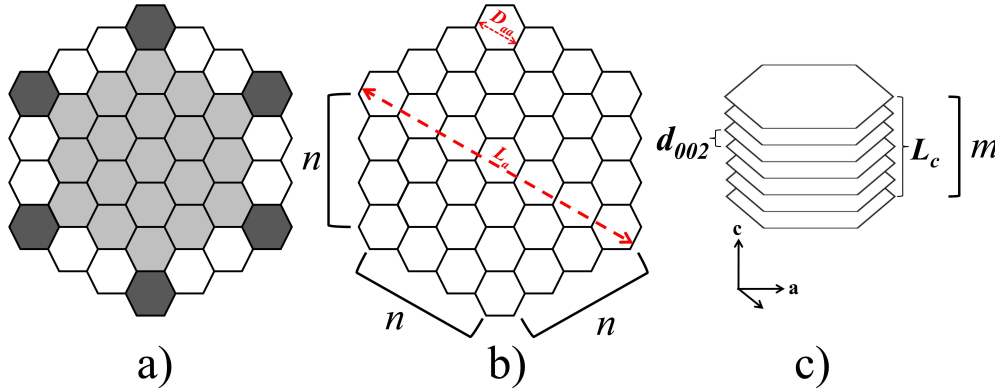


Figure 7.1 Structure of a coke crystallite for the present model : (a) graphenic plane composed of a zigzag sublattice (white hexagons), armchair sublattice (dark gray hexagons) and bulk sublattice (light gray hexagons) ; (b) In-plane structural parameter L_a , D_{aa} and n ; (c) Out-of-plane structural parameters d_{002} , m and L_c .

$$\bar{m} = \frac{L_c}{d_{002}} \quad (7.4)$$

$$\bar{n} = \frac{L_a}{2 \cdot D_{aa}} \quad (7.5)$$

To simplify the model in the present paper, a L_a/L_c ratio of 1.35 is considered for all subsequent calculations. The L_a/L_c ratio was calculated from the empirical relationship of Ouzilleau [60] which predicts a L_a/L_c of 1.35 for the maximal heat treatment temperature (T_{HT}) of a typical carbon anode (which is around 1450 K). In Fig. 7.1, the *prismatic surface* is the surface perpendicular to the a direction and the *basal surface* is the surface perpendicular to the c direction. The average number of hexagonal sites in the zigzag sublattice (white hexagons in Fig 7.1), q_{Zig} , is defined by Eq. 7.6. The number of armchair hexagonal sites (dark gray hexagons in Fig. 7.1), q_{Arm} , and bulk hexagonal sites (light gray in Fig. 7.1), q_{Bulk} , are

similarly calculated by Equations 7.7 and 7.8.

$$q_{Zig} = \bar{m} \cdot 6 \cdot (\bar{n} - 2) \quad (7.6)$$

$$q_{Arm} = \bar{m} \cdot 6 \quad (7.7)$$

$$q_{Bulk} = \bar{m} \cdot (3 \cdot \bar{n}^2 - 9 \cdot \bar{n} + 7) \quad (7.8)$$

The key advantage of properly defining an idealized structure for coke crystallites is that it provides a much simplified mathematical approach to the calculation of the prismatic, basal and bulk atomic ratios (relative to the total number of carbon atoms in a coke crystallite). With the idealized structure, such ratios can be readily calculated based on three simple structural parameters (L_a , d_{002} and L_c). Based on the methodology detailed previously [56, 60], for a carbon-only coke crystallite, Eq. 7.9 can be written for its Gibbs energy (g_{cryst}) per mole of carbon atoms in the structure :

$$g_{cryst} = \frac{q_{Bulk} \cdot G_{C6_6} + q_{Arm} \cdot G_{C4_3} + q_{Zig} \cdot G_{C5_4}}{6 \cdot \bar{m} \cdot \bar{n}^2} [=] \text{ J (mol of carbon)}^{-1} \quad (7.9)$$

In Eq. 7.9, G_{C6_6} , G_{C4_3} and G_{C5_4} are respectively the Gibbs energies of the chemical species $C6_6$, $C4_3$ and $C5_4$, taken from a previous work [56]. The $C6_6$, $C4_3$ and $C5_4$ species are shown in Fig. 7.2. It is important to note that the lower limit [56] of Eq. 7.9 is $\bar{n} \geq 3$ ($L_a \geq 1.5$ nm). Eq. 7.9 was developed on the basis of the following key assumptions, valid for pure carbon crystallites :

- The coke crystallite is composed of carbon atoms only. No sulfur, hydrogen or oxygen atoms are present in the coke crystallite.
- All bulk sublattice hexagonal sites (light gray hexagons in Fig. 7.1a) are occupied by the $C6_6$ chemical species (Fig. 7.2a). All armchair sublattice hexagonal sites (dark gray hexagons in Fig. 7.1a) are occupied by the $C4_3$ chemical species (Fig. 7.2b). All zigzag sublattice hexagonal sites (white hexagons in Fig. 7.1a) are occupied by the $C5_4$ chemical species (Fig. 7.2c).
- The van der Waals binding energy between the graphenic layers of a coke crystallite ($d_{002} \sim 0.344$ nm [46]) is approximately [166] the same as that in graphite ($d_{002} = 0.3354$ nm).
- The coke crystallite is globally electrically neutral.

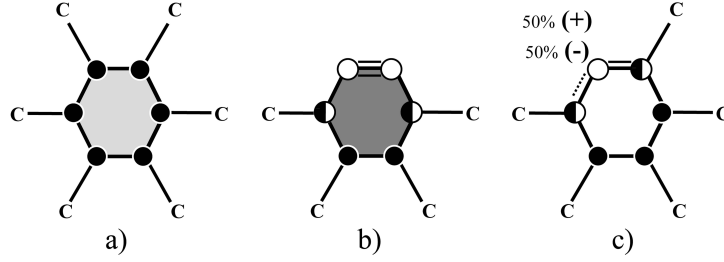


Figure 7.2 The neutral chemical species for the carbon-only system [56] : (a) the C_{66} chemical species present on bulk sublattice; (b) the C_{43} chemical species present on armchair sublattice; (c) the C_{54} chemical species present on zigzag sublattice. Black circles represent carbon atoms shared by three neighbouring hexagonal sites. White circles represent carbon atoms that are proper to the chemical species. Half-filled circles represents carbon atoms shared by two neighbouring hexagonal sites.

The Gibbs energy of chemical species G_i (in the present case, i stands for either C_{66} , C_{43} or C_{54}) is calculated by Eq. 7.10 :

$$G_i = n_i^{graphite} \cdot g_{graphite} + \Delta H_i - T \Delta S_i \quad (7.10)$$

In Eq. 7.10, $n_i^{graphite}$ is the number of carbon atoms proper to the chemical species and $g_{graphite}$ is the Gibbs energy of graphite, taken from previous work [56]. ΔH_i is the enthalpy difference between the chemical species i and a reference chemical species for which the Gibbs energy is well defined (approach similar to a thermodynamic path). In the model [56], the reference chemical species is the C_{66} species as its Gibbs energy is defined solely by the number of graphite-bonded carbon atoms ($\Delta H_{C_{66}} = 0$, $\Delta S_{C_{66}} = 0$). ΔS_i is the thermodynamic path for the calculation of the entropy contribution in chemical species i . ΔH_i and ΔS_i parameters for all the chemical species of Fig. 7.2 are given in Table 7.1. With these parameters and Equations 7.4 to 7.10, g_{cryst} can be calculated from L_a and T as independent variables (as a L_a/L_c ratio of 1.35 is considered for the present paper calculations).

7.2.2 Calculation of the surface critical reduction potential E_c

The primary parameter of the electrothermodynamic model is the critical reduction potential, E_c , of the prismatic surface (surface parallel to c direction in Fig. 7.1) carbon atoms in a coke crystallite. E_c is essential to account for the charge capture phenomena which occur during electrolysis. This parameter, as will be shown latter, affects the CO_2/CO emission ratio resulting from the consumption of the carbon anode by Reactions 7.1 and 7.2. Formally, E_c

Table 7.1 Parameters for the calculation of G_i by Eq. 7.10 for the $C6_6$, $C4_3$ and $C5_4$ chemical species, taken from a previous work [56]. The reference state for the thermodynamic paths (ΔH_i and ΔS_i) is the $C6_6$ chemical species (Fig. 7.2a).

Chemical species i	$n_i^{graphite}$ (mol of C) (mol of i) ⁻¹	ΔH_i J (mol of i) ⁻¹	ΔS_i J K ⁻¹ (mol of i) ⁻¹
$C6_6$	$\frac{6}{3}$	0	0
$C4_3$	$\frac{11}{3}$	421 000	163.3
$C5_4$	$\frac{9}{3}$	629 000	237.7

is defined as the reduction potential with respect to the prismatic edge carbon atoms of a coke crystallite full white circles in Fig. 7.2b and Fig. 7.2c) with a critical charge density q_c , defined by Eq. 7.11, and their neutral counterpart. The average critical charge density q_c , defined per mole of carbon in one mole of coke crystallite, where the prismatic surface of all coke crystallites is fully negatively charged is equal to :

$$q_c = 1 \cdot \frac{q_{Arm} \cdot 2 + q_{Zig} \cdot 1}{6 \cdot \bar{m} \cdot \bar{n}^2} [=] (\text{mol e}^-) (\text{mol of carbon})^{-1} \quad (7.11)$$

Please note that q_c (defined in mole of e⁻ per mole of carbon in Eq. 7.11) could easily be converted to a surface charge density (in $\mu\text{C cm}^{-2}$) considering the previously defined idealized average geometry of a coke crystallite. To calculate E_c , the Gibbs energy of the "reduced" crystallite, g_c , must first be defined. A methodology similar to Section 7.2.1 is applied here. The general structural model is the previously defined coke crystallite (Fig. 7.1). The key difference is that, instead of neutral chemical species on the armchair and zigzag hexagonal sites ($C4_3$ and $C5_4$ chemical species), the prismatic surface hexagonal sites will be occupied by reduced chemical species ($C4_3^{(2-)}$ and $C5_4^{(-)}$). The reduced chemical species are shown in Fig. 7.3. The Gibbs energy of the reduced crystallite (g_c) is defined by Eq. 7.12 :

$$g_c = \frac{q_{Bulk} \cdot G_{C6_6} + q_{Arm} \cdot G_{C4_3^{(2-)}} + q_{Zig} \cdot G_{C5_4^{(-)}}}{q_{Arm} \cdot \frac{11}{3} + q_{Zig} \cdot \frac{9}{3} + q_{Bulk} \cdot \frac{6}{3}} [=] \text{J (mol of carbon)}^{-1} \quad (7.12)$$

In Eq. 7.12, $G_{C4_3^{(2-)}}$ and $G_{C5_4^{(-)}}$ are the Gibbs energies of their respective reduced chemical species. These variables are calculated by Eq. 7.10 with the new ΔH_i and ΔS_i thermodynamic paths defined in Table 7.2. Applying the previous methodology for the estimation of the entropy contribution [56], the value of $\Delta S_{C5_4^{(-)}}$ is set as equal to ΔS_{C5_4} on the basis of the similar chemical bonding between individual atoms in both species. For the $\Delta S_{C4_3^{(2-)}}$, the entropy estimation [56] yields a value of $345.4 \text{ J K}^{-1} (\text{mol of } i)^{-1}$. This is explained by the

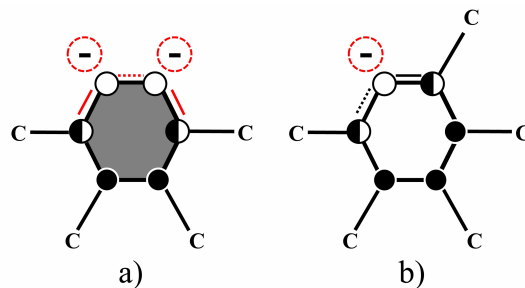


Figure 7.3 The reduced surface chemical species for the calculation of g_c : (a) the $C4_3^{(2-)}$ chemical species present on armchair sublattice; (b) the $C5_4^{(-)}$ chemical species present on zigzag sublattice. Graphical elements in red (two delocalized π bonds and two electrons in $C4_3^{(2-)}$, one electron in $C5_4^{(-)}$) highlight the key differences between the chemical species shown in Figures 7.2 and 7.3.

formation of delocalized Pi bonds for the two edge carbon atoms of this chemical species (full white circles in Fig. 7.3a). The entropy contribution will not be further discussed as its contribution to E_c is negligible compared to ΔH_i and it does not substantially affect the results presented in the upcoming sections of the paper. Specifically, it is found that the numerical value of the $(T \cdot \Delta S_i)$ term in Eq. 7.10 of $G_{C4_3^{(2-)}}$ and $G_{C5_4^{(-)}}$ (calculated for a typical electrolysis temperature of ~ 1233 K) is much smaller than the value of the ΔH_i term. Consequently, the $(T \cdot \Delta S_i)$ term weakly contributes to the final numerical value of $G_{C4_3^{(2-)}}$ and $G_{C5_4^{(-)}}$. To calculate ΔH_{C4_3} and ΔH_{C5_4} , new thermodynamic paths must be defined by adopting the enthalpy approach defined previously [56]. These paths are presented in Table 7.2. The numerical values of the thermodynamic path variables are listed in Table 7.3. In Table 7.3, ΔH_c is defined as the electronic affinity of a coke crystallite and it is calculated by Eq. 7.13 :

$$\Delta H_c = \Delta H_{EA \text{ graphite}} + \Delta H_{EA \text{ carbon}} \quad (7.13)$$

In Eq. 7.13, $\Delta H_{EA \text{ graphite}}$ is the electron affinity of graphite (enthalpy change when reducing a bulk graphite carbon atom) and $\Delta H_{EA \text{ carbon}}$ is the electron affinity when reducing a free carbon atom. ΔH_c represents the enthalpy change when one electron is taken from vacuum, brought to the bulk of the crystallite and transferred to a prismatic edge carbon atom. This mechanism is based on the assumption [56] that the behaviour of the prismatic edge carbon atoms is independent of the bulk carbon atoms. The numerical values of $\Delta H_{EA \text{ graphite}}$ and $\Delta H_{EA \text{ carbon}}$ are taken from the literature (Table 7.3). Having properly defined all the parameters of Eq. 7.12, the Gibbs energy of the reduced crystallite (g_c) can thus be calculated.

Table 7.2 Parameters for the calculation of G_i (Eq. 7.10) for the $C4_3^{(2-)}$ and $C5_4^{(-)}$ reduced chemical species. Numerical values for the enthalpy variables ΔH_i are given in Table 7.3. The reference state for all thermodynamic paths is the $C6_6$ chemical species (Fig. 7.2a). ΔS_i parameters were calculated with the methodology detailed previously[56].

Chemical species i	$n_i^{graphite}$ (mol of C) (mol of i) ⁻¹	ΔH_i J (mol of i) ⁻¹	ΔS_i J K ⁻¹ (mol of i) ⁻¹
$C4_3^{(2-)}$	$\frac{11}{3}$	$-2 \cdot \Delta H_{graphite\ C-C} +$ $2 \cdot \Delta H_{sp^2 \rightarrow sp^1} +$ $2 \cdot (\Delta H_{C=C} -$ $\Delta H_{C-C}) + 2 \cdot \Delta H_c$ [b]	345.4 ^[a]
$C5_4^{(-)}$	$\frac{9}{3}$	$-\Delta H_{graphite\ C-C} +$ $\Delta H_{sp^2 \rightarrow sp^1} +$ $(\Delta H_{C=C} -$ $\Delta H_{C-C}) + \Delta H_c$ [b]	237.7 ^[a]

^a Entropy estimated based on previous work [56].

^b ΔH_c defined in Eq. 7.13.

As stated, E_c is the reduction potential of the prismatic surface carbon atoms (i.e. carbon atoms located on the prismatic surface). It is thus necessary to calculate the fraction of prismatic surface carbon atoms, y_{ps} , in a coke crystallite. It can be demonstrated that, for the present geometrical carbon model, y_{ps} is given by Eq. 7.14 :

$$y_{ps} = \frac{q_{Arm} \cdot 2 + q_{Zig} \cdot 1}{6 \cdot \bar{m} \cdot \bar{n}^2} \quad (7.14)$$

The Gibbs energy change for the reduction of the prismatic surface carbon atoms, Δg_{ps}^{red} , is thus given by Eq. 7.15 :

$$\Delta g_{ps}^{red} = y_{ps} \cdot (g_c - g_{cryst}) [=] \text{ J (mol of carbon)}^{-1} \quad (7.15)$$

In Eq. 7.15, g_c is the Gibbs energy of the reduced crystallite (defined in Eq. 7.12) and g_{cryst} is the Gibbs energy of the neutral crystallite (defined in Eq. 7.9), both expressed per mole of carbon atoms. Finally, applying the Nernst Equation, the potential E_c can be defined by Eq. 7.16 :

$$E_c = -\frac{\Delta g_{ps}^{red}}{q_c \cdot F} \quad (7.16)$$

Table 7.3 Model parameters for the calculation of ΔH_i in Table 7.2. Most parameters were previously detailed in the thermodynamic modelling of coke crystallites in the carbon-hydrogen system [56].

Enthalpy variable	Enthalpy description	Value J (mol) ⁻¹
$\Delta H_{\text{graphite } C-C}$	Formation of a delocalized C-C bond in graphite	-468 600 [56, 207]*
$\Delta H_{sp^2 \rightarrow sp^1}$	Carbon sp ² to sp ¹ hybridization change	-13 000 [208]*
$\Delta H_{C=C}$	Double carbon/carbon bond in graphite	-677 800 [209]*
ΔH_{C-C}	Single carbon/carbon bond in graphite	-368 200 [209]*
$\Delta H_{EA \text{ carbon}}$	Electronic affinity of carbon	-121 800 [210]*
$\Delta H_{EA \text{ graphite}}$	Electronic affinity of graphite	-443 800 [211]

* Same as in previous work [56, 60]

In Eq. 7.16, F is the Faraday constant (96 485 C mol⁻¹) and q_c is the electron ratio per mole of carbon atom in a coke crystallite (defined by Eq. 7.11). Fig. 7.4 presents the calculation results of E_c for a temperature of 1273.15 K and various values of the crystallite diameter L_a . As stated above, the entropy contribution to E_c is negligible which translates to a quasi-independence of E_c with temperature. Rearranging the equations developed so far, it can be demonstrated that Eq. 7.16 can be simplified to Eq. 7.17 :

$$E_c = \frac{(G_{C43} - G_{C43^{(2-)}}) + (\bar{n} - 2) \cdot (G_{C54} - G_{C54^{(-)}})}{\bar{n}^2 \cdot F} \quad (7.17)$$

Eq. 7.17 shows that E_c is solely dependent on \bar{n} (and thus on L_a). This is to be expected as E_c relates to the reduction phenomena of the prismatic surface carbon atoms. The thermodynamic of such atoms is assumed independent of \bar{m} (and thus L_c) as it was assumed that the interlayer energy between the graphenic planes of a coke crystallites is reasonably [166] similar to the one in a perfect graphite crystal. From Eq. 7.17, it can also be demonstrated that E_c is defined, for the most part, solely by the simple structural distribution of the ΔH_c (Eq. 7.13) term considering a single graphenic plane (see Fig. 7.1) characterized by a specific L_a value.

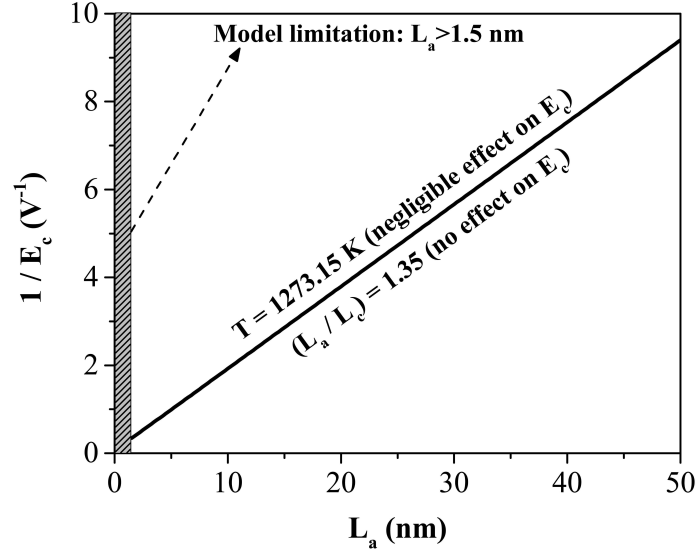


Figure 7.4 Calculation of E_c with Eq. 7.16 for a temperature of 1273.15 K. The L_a/L_c ratio was estimated at 1.35 from the empirical relationship of Ouzilleau [60]. The temperature dependence of E_c is found to be negligible.

7.2.3 Development of the electrothermodynamic model for steady-state electrolysis Q/E calculations

The present electrothermodynamic model aims at predicting the CO_2/CO ratio under steady-state conditions (i.e. constant electrolysis current density) based on the ability of the anode/bath interface to retain electrons (akin to a "capacitive" behaviour, albeit fundamentally different). For this reason, the charge/potential (Q/E) ratio at the anode/bath interface must be developed prior to the CO_2/CO prediction. During the electrolysis process, a "capacitive" phenomenon [193, 203, 212, 213] similar to a double-layer can be measured at the interface between the carbon anode and the electrolysis bath. In a aluminium electrolysis cell, the electrolysis bath consists mostly of Al_2O_3 dissolved in molten Na_3AlF_6 . The double layer could be described [212] as the accumulation of various oxyanions (for example[193] : $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_6^{4-}$) at the interface between the positively charged carbon anode and the electrolysis bath. The electrothermodynamic model will predict Q/E values in agreement with steady-state experimental measurements (constant current density). The attainment of steady-state conditions is needed to ensure description of the polarization of the surface atoms of coke crystallites at the interface with a thermodynamic formalism. The hypotheses required in order to calculate Q/E values are listed below :

- Hypothesis 1 : The capacitive behaviour can be treated with a thermodynamic (i.e. quasi steady-state) approach. The independent variable for the electrical dependence

of the model is thus the anodic interface potential E . This is a reasonable assumption in an electrochemical cell as current/potential variations are known to be reasonably small during steady-state operation [201].

- Hypothesis 2 : The model focuses on the structural dependence (L_a and L_c in Fig. 7.1) of Q/E ratios (and consequently the CO_2/CO ratios). The thermodynamic contribution of impurity contents (oxygen, sulphur, hydrogen) is neglected.
- Hypothesis 3 : An ideal surface wetting is assumed for the coke crystallites (i.e. well-soaked carbon anodes). 100 % of the surface of coke crystallites at the interface is considered to be electroactive. This is reasonable as the nanometric scale of coke crystallites is much smaller than the one of evolved gas bubbles, preventing partial surface wetting of an electroactive coke crystallite.
- Hypothesis 4 : The contributions of both the concentration overvoltage and the accumulation of evolved gas bubbles (at the bath/anode interface) to the measurement of E are neglected. Concentration overvoltage is usually negligible [214, 215] (~ 0.02 V [214]) and the impact of gas bubble accumulation is important only at high current density [215] (i.e. current densities above ~ 1 A cm $^{-2}$).

An additional comment on Hypothesis 2 is given here. This assumption is a reasonable simplification as the hydrogen [56], sulphur [60] and oxygen [37, 201, 216, 217] equilibrium contents of various carbon materials heat treated close to the electrolysis temperature (~ 1273 K) are all relatively small. The primary contribution to the Q/E should thus remain the structural (e.g. L_a in Fig. 7.1) dependence. The interdependence between the impurity contents, carbon structure, E and the primary anode consumption (which is related to the CO_2/CO ratio) could be potentially explored in an extension of the present model. However, it would require extensive quantitative experimental data on the structural/chemical interdependence related to the electrolysis CO_2/CO ratio which was not readily found in the literature.

Fig. 7.5a shows a simplified overview of the equilibrium Q/E "field" forming around the surface atoms (basal and prismatic surfaces) of a coke crystallite during electrolysis. It is assumed that this field is characterized by both electrostatic attraction and faradaic reactions, the two contributing to Q/E . This behaviour is loosely analogous to the capacitive behaviour typically encountered in carbon-based supercapacitors [218]. The key difference in the present case is the electroactive character of the interface coke crystallites. This is due to the simultaneous occurrence of the electrolysis process (Reactions 7.1 and 7.2) and the electrostatic phenomena as electrons are continuously being exchanged at the surface (i.e steady-state current density > 0). Specifically, the equilibrium charge capture, Q , for a given anodic interface potential, E , is continuously "regenerated" during electrolysis as a consequence of the electroactive consumption of the interface coke crystallites. The kinetics

of this regeneration are unknown, hence the need to develop an approach independent of such concepts : the electrothermodynamic model. The advantage of this method is that it is based solely on state variables. However, this is also a limitation as it can only be applied to steady-state Q/E ratios : the model remains fundamentally based on thermodynamic concepts. The electrothermodynamic model proposes that the Q/E ratio of a coke crystallite (Fig. 7.5a) during electrolysis can be treated as an effective equilibrium reduction process based on a given reference state (Fig. 7.5b). Fig. 7.5b indicates the critical interface potential, E_c , when a critical equilibrium charge, q_c , is being exchanged. The present phenomenological approach thus considers the previously defined (Section 7.2.2) critical parameters E_c and q_c as the basis of the reduced reference state. Eq. 7.18 calculates the steady-state Q/E values at the interface (Fig. 7.5a) based on deviations from this reference state (Fig. 7.5b) :

$$0 = E \cdot (Q - q_c) + Q \cdot (E - E_c); \quad \text{for } E > \frac{E_c}{2} \quad (7.18)$$

In Eq. 7.18, E is the anodic interface potential (i.e the resistivity-compensated polarization potential [192, 193]) between the surface atoms of an electroactive coke crystallite and the electrolysis bath (i.e. the anodic interface), Q is the steady-state equilibrium number of captured charges, E_c is the critical reduction potential (defined by Eq. 7.16) and q_c is the critical charge density (defined by Eq. 7.11). With the geometry of a coke crystallite defined in Section 7.1, the value of q_c per total surface area (basal + prismatic) is evaluated at a constant value of $119.6 \mu\text{C cm}^{-2}$. Eq. 7.18 is based on the principle of maintaining equilibrium in the Q/E field of a coke crystallite (Fig. 7.5a). This is achieved by compensating deviations between the reference equilibrium reduced state (Fig. 7.5b) and a given electroactive coke crystallite (Fig. 7.5a). These deviations are defined as the *charge departure work* ($E \cdot (Q - q_c)$) and the *potential departure work* ($Q \cdot (E - E_c)$). Specifically, to maintain equilibrium, we assume that the charge departure work must be compensated by the potential departure work. It is important to note that the use of Eq. 7.18 is limited to $E > (0.5 \cdot E_c)$, as it is the lower limit for the compensation of the charge departure work by the potential departure work. Based on Eq. 7.18, for a given anodic interface potential E , the Q/E ratio can be calculated for given values of T , L_a and L_c . The step by step procedure to calculate the value of Q is :

1. Fix T , L_a and L_c
2. Calculate q_c with Eq. 7.11
3. Calculate E_c with Eq. 7.16
4. Select a value of E

5. Solve Eq. 7.18 to obtain Q

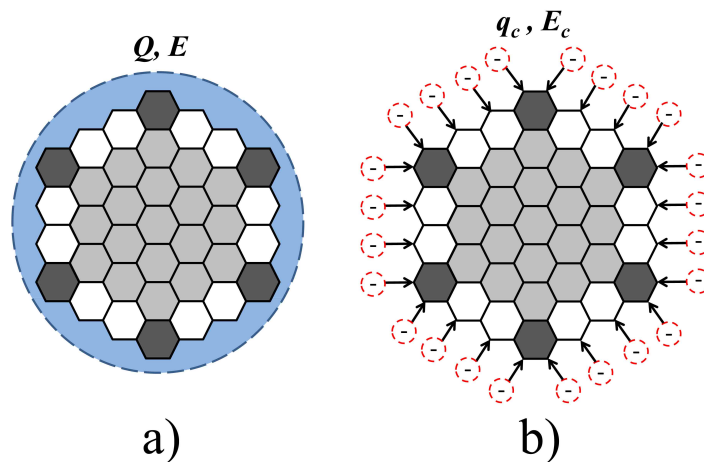


Figure 7.5 The electrothermodynamic model for the calculation of the Q/E ratio in electroactive coke crystallites during aluminium electrolysis (Reactions 7.1 and 7.2) : (a) graphenic plane of a coke crystallite where Q charges are captured at the global interface (defined by the basal and prismatic surfaces) electric field for a given value of E ; (b) effective reduced graphenic plane of a coke crystallite where the capture of q_c charges, occurring solely at the prismatic surface, is associated with an equilibrium critical reduction potential E_c .

An important concept for the CO_2/CO predictions, which will be needed in Section 7.3.1, is the effective reduction potential of a given coke crystallite E_{eff} . E_{eff} is the effective interface potential if all charge capture interactions were to be represented as an effective reduction process. As stated, during electrolysis, Q charges are being captured by the prismatic surface of the interface coke crystallites for a given E . E_{eff} is the parameter which allows the modeling of E (which is composed of numerous electrochemical contributions) as if it was solely a consequence of a simpler reduction process. E_{eff} thus serves as a bridge between the real process (where Q charges are captured for a given E) and the simplified effective reduction process (where Q charges are captured by an effective reduction process of potential E_{eff}). E_{eff} is calculated based on the equivalence criteria defined by Eq. 7.19 :

$$E_{eff} = E \cdot \frac{q_c}{Q} \quad (7.19)$$

To validate the model, the calculated Q/E ratios are now compared with available experimental data. However, while numerous studies[192, 193, 213, 219] report measurements of Q/E ratios obtained during aluminium electrolysis with prebaked anodes, not all data can be readily considered for comparison with the present simple form of the electrothermodynamic model. As the model only accounts for the effect of E on the steady-state Q/E ratios,

only experimental data focusing on this dependence can be considered at the present stage. Also, emphasis must be put on data obtained from measurements with prebaked anodes whose structure can be reasonably approximated as an ensemble of coke crystallites. For this reason, anodes made of vitreous carbon or graphite will not be considered here.

In Fig. 7.6, the calculated Q/E ratios are compared to the experimental measurements of Jarek and Thonstad [203]. Their measurements were made on various, well-soaked (two hours soaking), carbon anodes at 1010 °C. For the measurements presented in Fig. 7.6, the maximal experimental current density was reported as $\sim 0.3 \text{ A cm}^{-2}$ at $E \sim 1.55 \text{ V}$. The heat treatment of the carbonaceous matter prior to obtaining the various carbon anodes varied from sample to sample (maximal heat treatment temperatures from 970 °C to 1250 °C). Consequently, the expected range of L_c (Fig. 7.1) of the anodes is estimated [19] at $\sim 2 \text{ nm}$ to $\sim 3 \text{ nm}$. This estimation of the L_c range is in agreement with Jarek and Thonstad who reported [203] a measurement of $L_c \sim 3.1 \text{ nm}$ for the highly crystalline fraction (precalcined petroleum coke) of their anodes. Applying the previously discussed (Section 7.2.2) equation for the L_a/L_c ratio [60], the range of L_a values is thus estimated at 2.7 nm to 4 nm. In Fig. 7.6, the measurements of Jarek and Thonstad are reported in the highlighted area. The original measurements were reported in such a way by the authors as to account for the low reproducibility of the numerical values (although the general shape of the curves between different samples was found to be similar). The calculations of the model (Eq. 7.18) for realistic values of L_a (i.e. within the estimated range) are presented for comparison.

As can be seen from Fig. 7.6, the agreement between the model and the data of Jarek and Thonstad is very good, both in absolute value and for the derivatives. The range of L_a values which produces this agreement (2.9 to 4.1 nm) is reasonably within the limits of the estimated L_a range for the samples (2.7 to 4.1 nm). Also, an excellent agreement is obtained when comparing the general shape of the Q/E values as a function of E . To evaluate further the validity of the model, the data of Gebarowski et al. [212] is also considered for comparison (Fig. 7.7). For the measurements presented in Fig. 7.6, the highest current density (at $E \sim 1.5 \text{ V}$) for the isotropic, anisotropic and graphite anodes were respectively 0.128 A cm^{-2} , 0.139 A cm^{-2} and 0.049 A cm^{-2} . Gebarowski did not provide any details on the nanometric structure of their anodes (e.g. L_a). More problematic, no details on the heat treatment procedure to produce the anodes were given, preventing a good estimation of the L_a value. The comparative analysis is thus limited to arbitrarily selecting a L_a value which best reproduces the data of Gebarowski and assess its physical plausibility. Gebarowski tested three anodes : an isotropic carbon anode, an anisotropic carbon anode and a graphite carbon anode. Isotropic carbons are characterized by smaller values of L_a compared to anisotropic carbons [37]. Graphite can be approximated [56] as an ensemble of coke crystallites of infinitely large

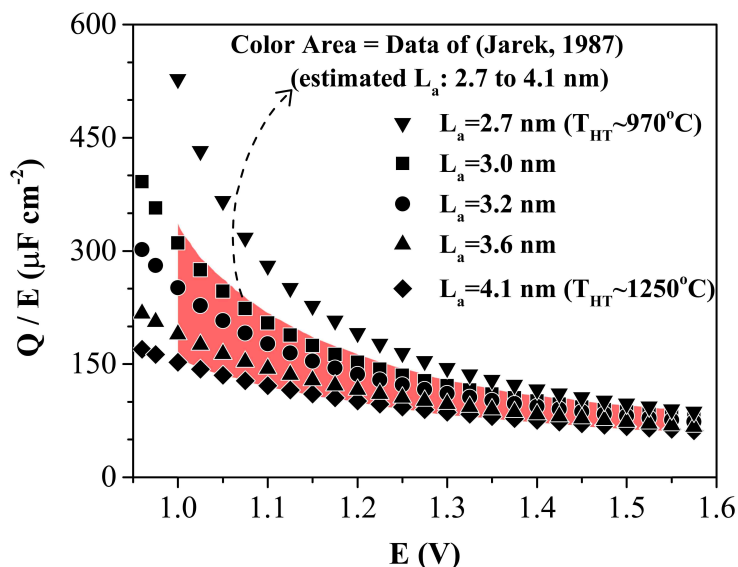


Figure 7.6 Comparison of the model results from Eq. 7.18 (symbols) and the measurements of Jarek and Thonstad [203] at $T = 1010^{\circ}\text{C}$. L_a range estimated from the maximal heat treatment temperature to produce the carbon anodes. The highlighted area represents the experimental Q/E ratios as reported by Jarek and Thonstad (measurements made on well-soaked carbon anodes). A L_a/L_c ratio of 1.35 was estimated [60]. The total surface area of a coke crystallite (S_{total}) is calculated with the following formula : $S_{total} = \frac{3}{4} \cdot (L_a)^2 \cdot \tan(\frac{\pi}{3}) + 3 \cdot L_a \cdot L_c$.

L_a values. From Fig. 7.7, a satisfactory agreement is obtained. The expected experimental error for the Q/E measurements is estimated to be 20 % from similar work by the same research group [193]. The selected L_a values for the calculations are deemed to be realistic approximations of expected L_a values [19, 37] of such carbonized carbon materials. For the isotropic and anisotropic carbon, small deviations are observed for $E > 1.4 \text{ V}$. These deviations could be accounted for by the increasing importance of gaseous bubbles generated above this anodic interface potential as previously reported [203]. As for the graphite anode, the model appears to slightly overestimate the Q/E ratios compared to the experimental values. This error could be explained by the uncertainty [161] of approximating graphite as an ensemble of infinite-size (L_a), free surface coke crystallites which implicitly neglects the thermodynamic contribution of any cross-linking between individual graphite crystallites.

In conclusion, the present electrothermodynamic model is a reasonable way to estimate the steady-state electrolysis Q/E ratios. As stated before, the Q/E ratios should not be associated with the classical definition of a capacitance. However, comparing experimental "capacitance" measurements in terms of Q/E ratios with the present model calculations is a valid exercise, as both represent the same fundamental phenomena (capture of electronic charges at the

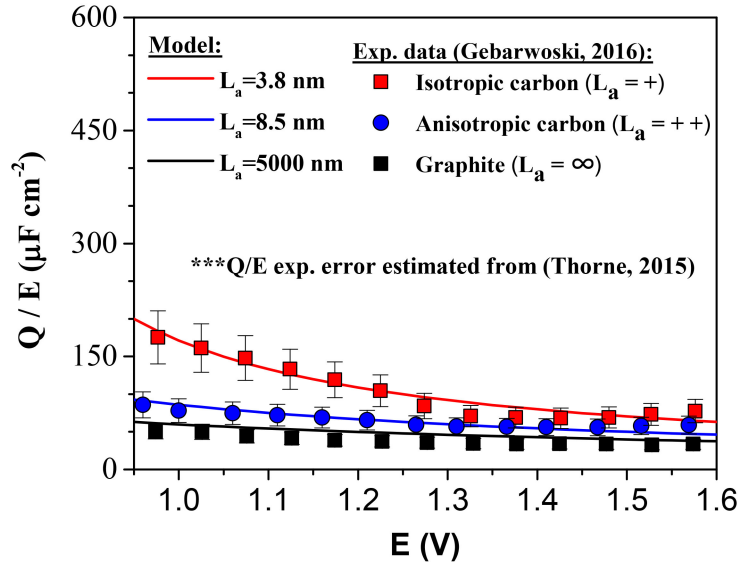


Figure 7.7 Comparison of the model results made with Eq. 7.18 and the measurements of Gebarowski [212] ($T = 980^\circ\text{C}$). L_a values for the model are selected to best reproduce the data. Experimental error estimated from similar work [193]. A L_a/L_c ratio of 1.35 is considered for the calculations, similar to Fig. 7.6.

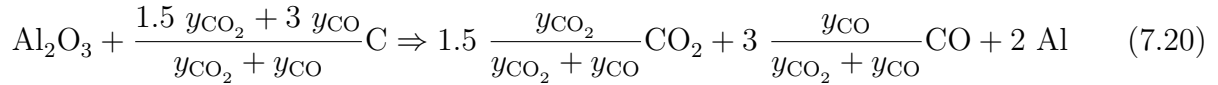
anode/bath interface). For a given T , L_a , L_a/L_c ratio and E , a reliable estimate of the steady-state charge/potential ratios during the electrolysis process can be calculated. Developing the link between this Q/E ratio and the electrolysis CO_2/CO ratio (Section 7.3) is the next logical step.

7.3 Prediction of the CO_2/CO during electrolysis as a function of T , L_a and anodic interface potential E

7.3.1 The (Q/E) -modified Gibbs energy of carbon and its relation to the Boudouard equilibrium

The electrothermodynamic model proposes that steady-state electrolysis emission of CO_2 and CO is due solely to Reaction 7.1 and Reaction 7.2, both reactions occurring on the electroactive surface of the carbon anode. Reaction 7.1 is favoured for high values of E while low values of E favours Reaction 7.2. Combining Reactions 7.1 and 7.2, the Boudouard equilibrium (Reaction 7.3) can be obtained. However, it is not possible [192] to calculate the $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ ratio with a simple Boudouard thermodynamic approach, as it would not consider the impact of E on the CO_2/CO ratio. It is proposed to tackle this problem by considering a modified Gibbs energy of the electroactive carbon atoms of the anode due to charge capture

(i.e. Q/E). This modified carbon Gibbs energy would in turn correct the $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ ratio as a function of E . The corrected CO_2/CO ratio would thus be calculated from a pseudo-Boudouard equilibrium by combining Reaction 7.1 and Reaction 7.2. It is important to note that Reaction 7.3 is not considered [192] to be a source of CO or CO_2 at the surface of the polarized carbon anode (e.g. electroactive carbon atoms of the anode reacting with CO_2 to form CO). The pseudo-Boudouard equilibrium from the electrothermodynamic model should be viewed solely as a thermodynamic constraint which defines the proportion of CO_2 (Reaction 7.1) over CO (Reaction 7.2) during electrolysis. The global electrolysis reaction is defined by Reaction 7.20 where y_{CO_2} and y_{CO} are respectively defined by Equations 7.21 and 7.22 :



$$y_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{total}}} \quad (7.21)$$

$$y_{\text{CO}} = \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{total}}} \quad (7.22)$$

To validate the model, the CO_2/CO ratios should be in good agreement with experimental measurements as a function of E . Note that the model predicts the CO_2/CO ratio from the consumption of only the electroactive carbon atoms (Reactions 7.1 and 7.2). These atoms are located inside the electroactive coke crystallites, the crystallites being located at the contact layer between the carbon anode and the electrolysis bath. If an ideal gas phase composed of CO and CO_2 is considered, the thermodynamic equilibrium of the Boudouard reaction can be defined by Equations 7.23 and 7.24 :

$$P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}} = P_{\text{total}} \quad (7.23)$$

$$\ln \frac{\left(\frac{P_{\text{CO}}}{1 \text{ atm}}\right)^2}{\left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{1 \text{ atm}}\right)} = \ln \frac{y_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{total}}}{y_{\text{CO}_2} \cdot 1 \text{ atm}} = - \frac{[2 \cdot g_{\text{CO}} - (g_{\text{CO}_2} + g_x)]}{R \cdot T} \quad (7.24)$$

In Equations 7.23 and 7.24, P_{CO_2} is the equilibrium CO_2 partial pressure, P_{CO} is the equilibrium CO partial pressure, R is the ideal gas constant and T is the absolute temperature. g_{CO} and g_{CO_2} are respectively the Gibbs energy of CO and CO_2 gases (both variables can

be readily calculated as a function of T from data given in previous work [116]). P_{total} is the pressure at the interface between the carbon anode and the electrolysis bath. For the following calculations, P_{total} is assumed to be 1 atm. However, in an industrial-scale electrolysis cell, P_{total} could be slightly higher than 1 atm due to contribution of hydrostatic pressure at the interface (as the carbon anode is partially immersed in the electrolysis bath). g_x is the modified Gibbs energy of carbon in electroactive coke crystallites per mole of carbon. The calculation of g_x requires the definition of additional parameters which are discussed in the following text.

E_{eff} was previously defined and is calculated by Eq. 7.19 for a given L_a , L_a/L_c ratio, T and anodic interface potential E . L_a and L_a/L_c are defined by the prior heat treatment which produced the carbon anode. T and E are defined by the electrolysis operation parameters. As stated in Section 7.2.3, E_{eff} is an effective reduction potential which considers the electrolysis-related charge capture behaviour as a reduction equilibrium reaction. Eq. 7.25 calculates the fraction of E_{eff} related to the global electrolysis reaction (Reaction 7.20) :

$$E_{eff}^F = E_{eff} \cdot \frac{|E_{Al_2O_3}^0|}{E}; \text{ for } E \geq E_{Al_2O_3}^0 \quad (7.25)$$

In Eq. 7.25, E_{eff}^F is the effective reduction potential related to the electrolysis process and $E_{Al_2O_3}^0$ is the reversible electrolysis potential of the global electrolysis reaction (Reaction 7.20), considering non-polarized coke crystallites (for which the Gibbs energy is defined by Eq. 7.9). Eq. 7.25 assumes that the E_{eff}^F/E_{eff} ratio is defined as the fraction of the anodic interface potential E related to the actual thermodynamic contribution of the global electrolysis reaction ($E_{Al_2O_3}^0$) to E , assuming that the only electrochemical reaction occurring at the bath/carbon anode interface is Reaction 7.20 (e.g. no electrochemical O_2 generation). It is necessary to apply this correction in order to compare the actual electrolysis process with the present effective reduction approach. The polarization of coke crystallites has no effect on $E_{Al_2O_3}^0$ as it was hypothesized (Section 7.2.3) that the electrolysis process simultaneously regenerates the charge capture phenomena at the bath/anode interface. $E_{Al_2O_3}^0$ is calculated from Eq. 7.26 :

$$E_{Al_2O_3}^0 = \frac{[2 \cdot g_{Al} + \frac{3 y_{CO} \cdot g_{CO} + 1.5 y_{CO_2} \cdot g_{CO_2}}{y_{CO} + y_{CO_2}}] - [g_{Al_2O_3} + \frac{1.5 y_{CO_2} + 3 y_{CO}}{y_{CO} + y_{CO_2}} \cdot g_{cryst}]}{-6 \cdot F} \quad (7.26)$$

In Eq. 7.26, g_{Al} is the Gibbs energy of liquid aluminium (calculated as a function of T with data from previous work [116]), $g_{Al_2O_3}$ is the Gibbs energy of solid α -alumina [220], y_{CO_2} is defined by Eq. 7.21, y_{CO} by Eq. 7.22 and g_{cryst} is the Gibbs energy of a non-polarized

(neutral) coke crystallite, calculated by Eq. 7.9. Fig. 7.8 plots values of $E_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0$ for various y_{CO_2} and L_a ($T = 1273.15 \text{ K}$, $L_a/L_c = 1.35$ as discussed in Section 7.2.2). From Fig. 7.8, it can be concluded that more isotropic carbon anodes (associated with smaller values of L_a and L_c) have a smaller value for $E_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0$. This is due to the strong relative contribution of the prismatic surface energy in smaller coke crystallites, which decreases their thermodynamic stability (i.e. decreases equilibrium chemical stability relative to larger coke crystallites). Fig. 7.8 also illustrates that the equilibrium potential $E_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0$ is dependent on the calculated electrolysis CO_2/CO ratio. For example, processes which generates mostly CO will have lower $E_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0$ values than processes which generates mostly CO_2 . This is due to the less positive total change in Gibbs energy at $T = 1273.15 \text{ K}$ for Reaction 7.2 (which produces 3 moles of CO and consumes 3 moles of C per mole of Al_2O_3 consumed) compared to Reaction 7.1. This results in smaller $E_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0$ values calculated by Eq. 7.26 for lower CO_2/CO processes. This theoretical calculation is in agreement with the experimental results of Thonstad [108] and Frazer [198] who both reported the onset of electrolysis with important generation of CO when $\sim 1.05 \text{ V}$. This experimental potential is significantly lower than the expected theoretical value of $\sim 1.2 \text{ V}$ [192, 195] assuming a process with 100% CO_2 generation, a perfect graphite anode and a null anodic overvoltage.

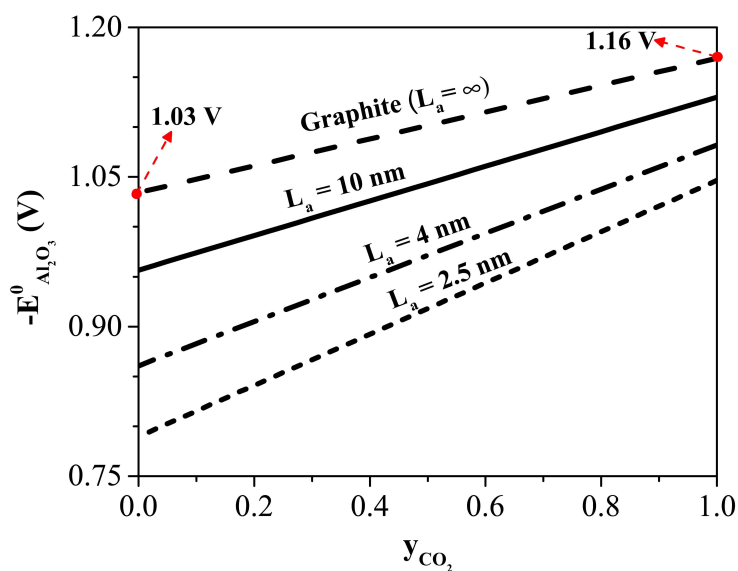


Figure 7.8 Calculated electrolysis potential $E_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0$ for Reaction 7.20 considering neutral (non-polarized) coke crystallites (g_{cryst}). $T = 1273.15 \text{ K}$. $P_{\text{total}} = 1 \text{ atm}$. A L_a/L_c ratio of 1.35 is considered [60]. Values for the $E_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0$ for a graphite anode are shown for 100% CO_2 (-1.16 V) and 100% CO (-1.03 V) to illustrate the size dependence of the electrolysis potential.

From E_{eff}^F , g_x can be derived with a development similar to that used to obtain E_c from g_c (Section 7.2.2). g_x , the Q/E modified Gibbs energy of carbon in coke crystallites, is calculated

by Equations 7.27 and 7.28.

$$W_{ps} = E_{eff}^F \cdot q_c \cdot F [=] \text{ J (mol of carbon)}^{-1} \quad (7.27)$$

$$g_x = g_{cryst} - \frac{W_{ps}}{y_{ps}} [=] \text{ J (mol of carbon)}^{-1} \quad (7.28)$$

In Equations 7.27 and 7.28, W_{ps} is the electric work from the prismatic surface carbon atoms due to their effective reduction, y_{ps} was defined by Eq. 7.14, q_c was defined by Eq. 7.11 and g_{cryst} was defined by Eq. 7.9. Finally, one can numerically solve the system of interdependent equations of the general electrothermodynamic model to obtain the the modified CO_2/CO ratio (defined as $y_{\text{CO}_2}/y_{\text{CO}}$). The independent variables for the model are chosen as T , L_a , L_a/L_c ratio, E and P_{total} . Summarily, the system is defined by Equations 7.21 to 7.28, Eq. 7.9, Equations 7.11 and 7.14, Eq. 7.19 and literature data for $g_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, g_{Al} , g_{CO} and g_{CO_2} . Fig. 7.9 presents a simplified overview of the procedure to solve this system of equations.

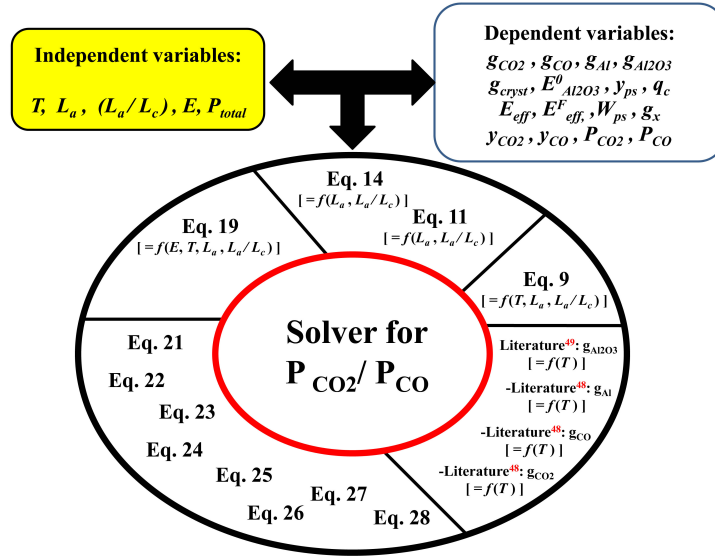
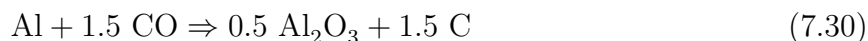
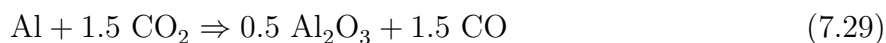


Figure 7.9 Overview of the numerical solver to calculate the CO_2/CO ratios for given values of T , L_a , L_a/L_c , E and P_{total} . $g_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ (α -alumina) can be calculated as function of T from literature data [220]. Similar approach can be used for g_{Al} (liquid aluminium), g_{CO} and g_{CO_2} which can all be calculated as function of T from literature data [116].

7.3.2 Comparative analysis of theoretical CO₂/CO ratios and experimental measurements

When discussing experimental measurements of CO₂/CO ratios of the aluminium electrolysis process, care must be taken. The present electrothermodynamic model predicts the CO₂/CO ratio of the *primary anode gas* which is defined [192] as the gas leaving the anode/electrolysis bath interface. However, during regular process operation, this primary anode gas may be affected by secondary reactions [108, 192, 221] before exiting the electrolysis cell where the measurements of the ratio actually occur. One such secondary reaction is the formation of CO through the conversion of the primary CO₂ with non-polarized free carbon particles dispersed in the electrolysis bath. These carbon particles originate from the partial "disintegration" of the carbon anode due to the preferential consumption [108] of its most reactive constituents (which could be described as coke crystallites with smaller L_a values). The free carbon particles, having lost their electric contact to the positive anode, can react with the primary CO₂ in order to form CO as predicted by the purely thermodynamic Boudouard equilibrium at $T = 1273.15$ K (different from the modified electrothermodynamic equilibrium which accounts for electroactive Q/E component). This is consistent with the present electrothermodynamic model, as it predicts that polarized coke crystallites preferentially form CO₂ during electrolysis (depending on the value of E). Dispersed, non-polarized, carbon particles would rather react with CO₂ to form CO. Another secondary reaction [192] is the formation of CO by the reaction of the primary anode gas and non-polarized carbon atoms within pores in the interior of the carbon anode following penetration of the gas in the non-polarized structure. Carbon atoms within such pores are non-polarized as they are not in contact with the electrolysis bath. It is also reported that the primary CO₂ and CO can react with the dissolved aluminium metal [108] in the electrolysis bath to form some CO and C according to Reactions 7.29 and 7.30 :



Overall, these secondary reactions may cause an error when assuming the measured CO₂/CO ratio to be equal to the primary anode gas CO₂/CO ratio. However, the extent of this overestimation is difficult to evaluate as it is dependent on experimental limitations, which are not easy to overcome by conventional methods [192]. Fortunately, the impact of such secondary reactions should be limited [221], as their contribution is dependent on the relatively short

residence time of the primary gas in the electrolysis cell. Typically, under well-controlled experimental conditions, 90 % [199] of the net anode consumption (which can be related to the measured CO_2/CO ratio) is associated with the electrolysis process (Reaction 7.20). From this knowledge, the estimated experimental error on P_{CO_2} and P_{CO} may be evaluated at ~ 0.075 atm (considering a gas phase at atmospheric pressure). This error provides an estimate for the uncertainty of the measured CO_2/CO ratios (Figures 7.10 and 7.11). Note that estimating in such a way the error in the CO_2/CO ratios produces only a rough approximation. Still, by accounting in such a way for CO_2/CO experimental error, the present simplification is deemed reasonable within the expected limitations when interpreting CO_2/CO measurements :

$$\left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}\right)_{\text{Experimental}} \sim \left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}\right)_{\text{Primary Anode Gas}} \quad (7.31)$$

In his experiment, Thonstad [108] applied special care to produce carbon anodes which are non-disintegrating in order to strongly reduce the contribution of free particles to the measured CO_2/CO ratio. Also, a specialized cathode was used to minimize the contribution of Reaction 7.29. Thonstad reported that, if the specialized cathode was omitted, an important gas deficit was measured during electrolysis due to the total reduction of CO_2 to C by Reactions 7.29 and 7.30. These modifications reinforce the assumption that the experimental CO_2/CO ratio should be very similar to the primary anode gas CO_2/CO ratio. The measurements of Thonstad [108] should thus be an excellent basis of comparison with the predicted CO_2/CO of the present electrothermodynamic model. Concerning the carbon anodes used in Thonstad study [108], no details on their maximal heat treatment temperature was provided. However, Thonstad most probably applied a heat treatment similar to industrial conditions (near 1450 K). A L_c of ~ 3 nm is thus estimated for the nanometric structure of his carbon anode based on similar work [19, 203]. For a typical L_a/L_c ratio of 1.35 (estimated from the Ouzilleau relationship [60]), the experimental value of L_a should thus be approximately ~ 4 nm. Based on previous work [40] related to the heat treatment of carbonaceous matter and L_a measurements, the expected distribution of L_a values for the carbon anode of Thonstad [108] is thus estimated at 4 ± 0.5 nm. The comparative analysis between the present model and Thonstad work is presented in Fig. 7.10 for an electrolysis temperature [108] of 1273.15 K. Due to the inhomogeneous nature of the carbon anode, a maximal experimental error of ± 0.12 V is considered for the measurement of E , based on previous work [201]. The experimental error on the CO_2/CO ratio is estimated from the error on P_{CO_2} and P_{CO} (0.075 atm).

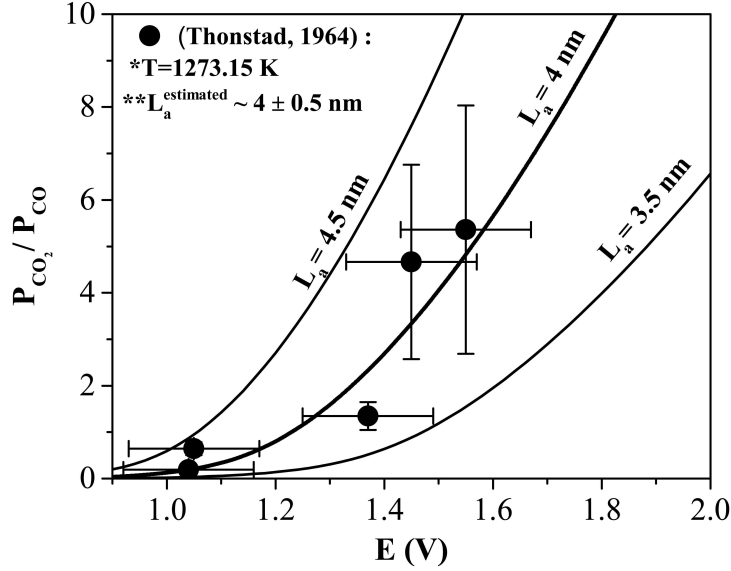


Figure 7.10 Comparison of the predicted electrolysis CO_2/CO ratios of the electrothermodynamic model with the measurements of Thonstad [108] made with non-disintegrating anode. $T = 1273.15$ K. $P_{total} = 1$ atm. A L_c of ~ 3 nm is estimated [19, 203] for the carbon anode. A L_a/L_c ratio of 1.35 is considered for the calculations. Expected experimental error on L_a , E and P_{CO_2}/P_{CO} ratio respectively from the work of Vazquez-Santos [40], Thorne[201] and Houston [199].

From Fig. 7.10, it is claimed that the present electrothermodynamic model is in good agreement with the measurements of Thonstad [108]. A Nash-Sutcliffe (NS) model efficiency coefficient [222] is computed to compare the experimental measurements and the model calculations (with $L_a = 4$ nm in Fig. 7.10). A value of unity for a given NS coefficient is indicative of a perfect match between the experimental data and the model calculations. NS coefficients can range from $-\infty$ to 1. Considering a realistic value of $L_a = 4$ nm, a NS coefficient of 0.86 is calculated. Overall, the electrothermodynamic provides good estimations of electrolysis CO_2/CO ratios. Nonetheless, it must be emphasized that the present model remains a primitive approach. Secondary phenomena which could potentially affect P_{CO_2}/P_{CO} predictions have not been accounted for during the calculations. Two key examples are listed below :

- The thermodynamic impact of chemical impurities (such as S or O) on the thermodynamic properties of the carbon anode (discussed in Section 7.2.3).
- The contribution of secondary reactions between the primary anode gas and the non-polarized carbon (discussed in Section 7.3.2).

These phenomena were not considered in order to simplify the thermodynamic development. The electrothermodynamic model focuses on proposing a set of equations for the prediction

of the structural/potential/primary anode consumption tri-dependence. It is reasonably believed that these secondary phenomena should have a limited impact on the results of Fig. 7.10, as previously discussed in Sections 7.2.3 and 7.3.2. The electrothermodynamic model is a significant improvement for the theoretical prediction of the primary anode consumption as it implements the carbon anode structural dependence. To illustrate how this represents an improvement, Fig. 7.11 compares predictions of the present model with those of the previous Drossbach model [109]. The Drossbach model, despite its flaws [192], remains the most well-known approach when predicting the primary anode gas CO_2/CO ratio. Also, in his work, Drossbach [109] provided experimental measurements obtained from an electrolysis cell operated at 1163.15 K, which he compared to his model for validation purposes. Fig. 7.11 compares the measurements of Drossbach, the predictions of Drossbach model and the predictions of the present electrothermodynamic model for performance evaluation. However, prior to doing so, the structure of the carbon anode in Drossbach experiment must be estimated for the application of the electrothermodynamic model. In his experiments, Drossbach relied on a coal anode heat treated at a maximum temperature of 1163.15 K. This is a different carbon anode than the one of Thonstad [108, 203] which was based on a different type of carbonaceous matter (i.e. petroleum coke) and was pretreated, prior to electrolysis, in a separate heat treatment process at ~ 1450 K. From previous studies [41, 158, 223, 224] on the heat treatment of various coals, a realistic L_a value of 3 ± 0.5 nm is thus estimated for the carbon anode of Drossbach (maximum heat treatment at 1163.15 K). The L_a value of Drossbach anode is smaller than that of the Thonstad anodes, as it was heat treated at a lower maximum temperature. Finally, as in Fig. 7.10, a L_a/L_c ratio of 1.35 is estimated for the results presented in Fig 7.11, based on the Ouzilleau approximation [60].

A limitation of the model is that predicted CO_2/CO ratios are not comparable to measurements [108] obtained from an aluminium electrolysis process involving graphite carbon anodes. It is reported [108] that graphite anodes more readily disintegrate than baked carbon anodes during electrolysis, incurring a non-negligible generation of CO by the reaction of non-polarized free carbon particles with CO_2 (Reaction 7.3). As stated before, this secondary reaction is not accounted for by the electrothermodynamic model. In its current form, the model predicts that the primary anode gas would be solely composed of CO_2 if graphite anodes would be involved during electrolysis. This theoretical result is in agreement with Thonstad [108] who proposed that the primary anode gas should be 100 % CO_2 due to the higher E required for electrolysis processes with graphite anodes (compared to electrolysis with prebaked carbon anodes). Thonstad theorized that any measured CO would thus be caused by other contributions such as the reaction of free carbon particles with the primary anode gas CO_2 . However, this limitation with graphite anodes is not problematic for applica-

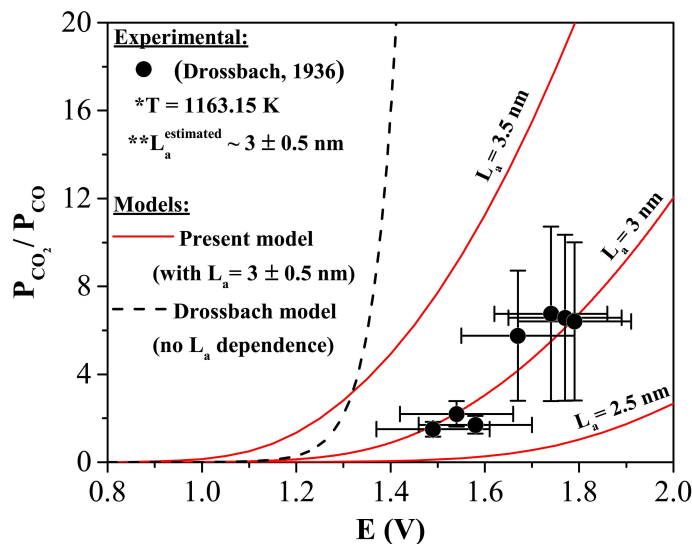


Figure 7.11 Comparison of the predicted electrolysis CO_2/CO ratios of the electrothermodynamic model with the measurements of Drossbach [109]. Electrolysis temperature 1163.15 K. Pressure 1 atm. A L_a of $3 \pm 0.5 \text{ nm}$ is estimated for the carbon anode from previous work on the heat treatment of coals [41, 158, 223, 224]. A L_a/L_c ratio of 1.35 is considered for the calculations based on the Ouzilleau approximation [60]. Expected experimental error in E and $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ respectively taken from the work of Thorne [201] and Houston [199].

tion of the electrothermodynamic model as no industrial aluminium electrolysis process [20] makes use of graphite anodes.

From Figures 7.10 and 7.11, it can be concluded that the present electrothermodynamic model (for realistic L_a values) provides a satisfying degree of accuracy for the primary anode consumption. In Fig. 7.11, for $L_a = 3 \text{ nm}$, the NS coefficient between the present electrothermodynamic model calculations and the associated experimental measurements is 0.85. The model efficiency is thus similar for both the predictions of Thonstad's measurements (Fig. 7.10) and Drossbach's measurements (Fig. 7.11). Comparing the Drossbach model predictions (dashed line in Fig. 7.11) and the present electrothermodynamic model (full line in Fig. 7.11), a significant improvement can be observed. Specifically, the Drossbach model greatly overestimate the CO_2/CO ratios for values of E between 1.5 and 1.8 V. As these values of E are typical of industrial electrolysis conditions, this overestimation prevents reliable application of the Drossbach model to simulate industrial conditions. The improvement by applying the electrothermodynamic model is due to the contribution of the carbon anode structure to the predictions of the CO_2/CO ratios. The extent of this contribution is dependent on the detailed graphenic structure of the anode (L_a and L_c in Fig. 7.1) and on the value of E . As stated before, Drossbach did not consider [192] the anode to be an active component

when calculating the CO_2/CO ratios, which may be the reason behind his significant underestimation of the primary anode consumption for E between 1.5 and 1.8 V. On a final note, comparing Figures 7.10 and 7.11, it can be said that the validity of the electrothermodynamic model is further reinforced by the fact that it can account for the experimentally reported effect of the electrolysis temperature [204]. Indeed, Drossbach measurements were made at a lower temperature ($T_{\text{Drossbach}} = 890^\circ\text{C}$) than Thonstad measurements ($T_{\text{Thonstad}} = 1000^\circ\text{C}$). The effect of temperature on the predicted CO_2/CO ratios at constant E is non-negligible as can be seen by comparing the calculations with $L_a = 3.5\text{ nm}$ in Figures 7.10 and 7.11. Operating the electrolysis process at a lower temperature has the effect of decreasing the thermodynamic stability of CO relative to ($\text{CO}_2 + \text{coke crystallites}$). This is the thermodynamic rationalization behind the prediction that decreasing the temperature increases the electrolysis CO_2/CO ratio. This prediction is supported by Silny measurements [204].

7.4 Discussion

The present model offers a new way of calculating the primary anode consumption based on the structural/electrolysis dependence of the primary anode gas CO_2/CO ratio. The model proposes a simplified geometry to calculate the proportion of surface atoms of coke crystallites in carbon anode. This proportion quantifies the occurrence of charge capture events during steady-state aluminium electrolysis. The charge capture events are then attributed an energy intensity which is almost entirely taking into account by electronic affinity parameters. Subsequently, the model makes the natural assumption that the total energy of these surface-related events modifies the thermodynamic stability of carbon atoms in coke crystallites under steady-state electrolysis conditions. Finally, the modified thermodynamic stability of carbon atoms results in corrected primary anode gas CO_2/CO ratios in good agreement with experimental measurements. Figures 7.8 and 7.11 highlight two important relationships between the independent and dependent variables of the model (see Fig. 7.9 for a list of these variables). From Fig. 7.8, the model predicts that, for a fixed $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ ratio, $|E_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0|$ increases as the crystallite size L_a increases. This interplay between the variables is due to larger coke crystallites being more thermodynamically stable than their smaller counterparts. Thus, when computing Reaction 7.26, the absolute value of the reversible electrolysis potential $|E_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0|$ must be increased to compensate for the increased thermodynamic stability carbon in larger coke crystallites. Another relation can be extracted from Fig. 7.11. If L_a is decreased at constant $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ ratio, E must be increased. The principle behind this prediction is that, for a fixed magnitude of the electrothermodynamic effect (represented here with the fixed $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ ratio), the decrease in thermodynamic stability of carbon due

to the smaller L_a value, which promotes the formation of CO, must be compensated. To achieve this, it is necessary to further increase the thermodynamic stability of carbon, which promotes the formation of CO₂, by operating the electrolysis process at a higher E . Higher E values induce a higher energy charge capture phenomena which further stabilizes carbon by the electrothermodynamic effect.

Two key points concerning the primary anode consumption are proposed for the aluminium industry based on the current results. First, from Figures 7.10 and 7.11, it can be concluded that operating the electrolysis reaction at higher anodic interface potentials (E) is ideal for reducing the carbon consumption (as more CO₂ is produced at high values of E). However, this advantage may not be absolute. Indeed, if the electricity supply chain generates important amounts of CO₂ (e.g. electricity generation from coal combustion), the advantage of a lower primary anode consumption could be offset by the greater need of electrical power. Still, in countries where hydroelectricity is readily available (Canada, Norway), operating at high values of E could represent an advantageous approach in further reducing the primary anode consumption and minimizing the total generation of CO and CO₂.

Another conclusion comes from the primary anode gas CO₂/CO ratios from which the primary anode consumption, identified as Ω_{CC} , can be calculated. Ω_{CC} is the carbon consumption per kg of aluminium produced, solely calculated from Reaction 7.20. It is a different concept than the *net anode consumption* which is defined as the sum of Ω_{CC} and any reactions which may contribute to the consumption of the carbon anode (e.g. the secondary reactions discussed in Section 7.3.2). For this reason, values of Ω_{CC} are expected to be lower than typical [20] values of industrial net anode consumption (between 0.4 and 0.5 kg of carbon per kg of aluminium produced). The net anode consumption includes the contributions of Ω_{CC} , any secondary reactions involving the primary anode gas, the mechanical disintegration of the carbon anode due to hydrodynamic effects, the impact of lower current efficiency (e.g. Al reacting with CO₂ to reform Al₂O₃ which needs to be subsequently re-electrolysed [20]), the impact of air burn and the impact of anode dusting. However, a relevant conclusion can be made for the industry from predicted values of Ω_{CC} . With the present electrothermodynamic model, it is possible to calculate Ω_{CC} under typical electrolysis conditions ($T = 1233.15$ K and $E = 1.75$ V) as a function of the T_{HT} (maximal heat treatment temperature during the production of the prebaked carbon anode). Fig. 7.12 presents the results of such calculations (based on the data of Edwards [19] to estimate L_c as a function of T_{HT}).

From the results presented in Fig. 7.12, it is claimed that higher values of T_{HT} are ideal in order to minimize the value of Ω_{CC} . Thus, this work theoretically confirms the experimental claim that higher "baking" temperatures (i.e. higher T_{HT}) can lower the primary anode

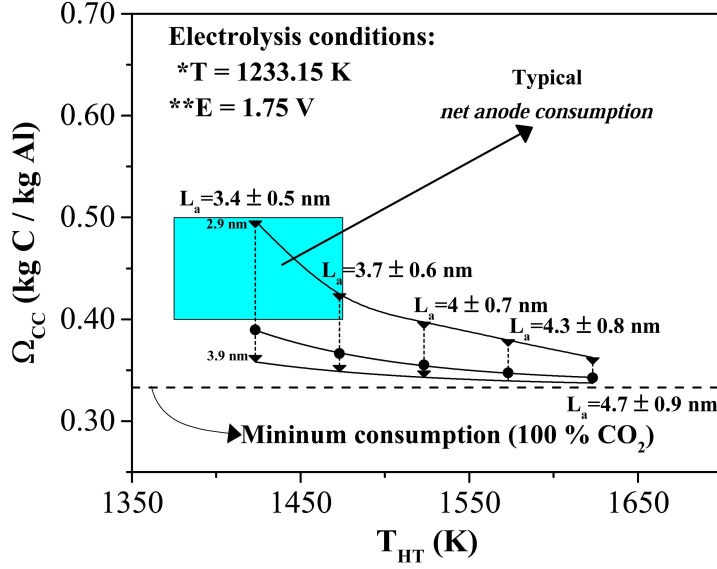


Figure 7.12 Calculation of the primary anode consumption (Ω_{CC}) based on Reaction 7.20 and the present electrothermodynamic model for various anode "baking" temperatures (T_{HT}). For the calculations, $E = 1.75 \text{ V}$ and the electrolysis temperature (T) is 1233.15 K . $P_{total} = 1 \text{ atm}$. Relationship between L_c and T_{HT} estimated from previous work [19]. Typical net anode consumptions [20] are higher than Ω_{CC} as discussed in Section 7.4. A L_a/L_c ratio of 1.35 is considered for these results.

consumption (and by extension the net anode anode consumption). This claim was experimentally confirmed in numerous works [21, 200, 203]. For the electrolysis conditions of Fig. 7.12, an average decrease of $\sim 6\%$ per 100 K increase in T_{HT} is calculated. This estimate is reasonably close to the value reported by Kuang [21] (decrease of $\sim 9\%$ per 100 K increase in T_{HT}). The present model produces predictive calculations between T_{HT} and Ω_{CC} which could result in faster optimization for the baking of the anode in order to minimize both Ω_{CC} and E by adjusting T_{HT} . This could allow the development of specific "baking" strategies depending on the industrial conditions on site (e.g. source of the electricity supply, nature of the precursor carbonaceous matter and so on). As a final comment, the present model is applicable only to carbon anodes made from soft, graphitizable carbons which can reasonably be modelled as an ensemble of coke crystallites. It is not possible to model anodes made of other types of carbons such as vitreous carbon, as their nanometric structure is fundamentally different than that of soft carbons. The present model is limited to the aluminium electrolysis process with carbon anodes made from soft carbons (e.g. petroleum coke and coal tar pitch).

The final point to be discussed concerns the calculation of the anodic overvoltage η [195]. η is defined by Eq. 7.32 :

$$\eta = E - E_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0 \quad (7.32)$$

The typical calculation methodology [192, 195] for η relies on the *graphite hypothesis*. The graphite hypothesis is defined as the calculation of $E_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0$ with the assumption that the structure of the carbon anode is the same as perfect graphite and that 100 % CO_2 (Reaction 7.1) is produced by the electrolysis process. Thus, for a given electrolysis temperature, η calculated by Eq. 7.32 on the basis of the graphite hypothesis will consider a fixed value for $E_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0$. For example, if $T = 1273 \text{ K}$ (Figure 7.26), the graphite hypothesis would yield $E_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0 = 1.16 \text{ V}$. The present electrothermodynamic does not rely on the graphite hypothesis for the calculation of η . It can predict the value of η as a function of T , L_a , L_a/L_c , E and P_{total} while accounting for the effect on η of the variable electrolysis CO_2/CO ratio. Two examples of the calculation of η based on the present model are given in Table 7.4.

Table 7.4 Calculation examples for the anodic overvoltage η by Eq. 7.32 and the present electrothermodynamic model (Figure 7.9).

	T	L_a	L_a/L_c	P_{total}	E	Calculated $E_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0$	Calculated η
	K	nm		atm	V	V	V
Example 1	1273.15	4	1.35	1	1.4	1.02	0.38
Example 2	1163.15	3	1.35	1	1.8	1.09	0.71

It is believed that this new electrothermodynamic methodology for the calculation of the anodic overvoltage η is more representative of the actual electrolysis process than the approach based on the graphite hypothesis. This is because the electrothermodynamic does not neglect the effect of the carbon structure and the effect of the variable electrolysis CO_2/CO ratio, two critical features of the aluminium electrolysis process with baked carbon anodes. Further discussion on the subject of overvoltage is beyond the scope of the present paper.

7.5 Conclusion

A new electrothermodynamic model for the prediction of the CO_2/CO ratio in the primary anode gas generated from the consumption of prebaked carbon anodes during steady-state aluminium electrolysis (Reaction 7.20) was presented. The model is based on a modified Gibbs energy of carbon atoms in polarized coke crystallites due to the ability of these graphenic structures to capture electrical charges (Q/E). The Q/E model was validated by comparison with available experimental data. From the calculated charge/potential ratios

Q/E (Eq. 7.18), a modified Gibbs energy for the carbon atoms in polarized coke crystallites was calculated by adopting an effective reduction approach. This resulted in the thermodynamic calculation of CO_2/CO ratios in the primary anode gas during electrolysis as a function of $(T, P_{\text{total}}, E, L_a, L_a/L_c)$. The primary anode gas is, by definition, the gas phase generated solely by Reaction 7.20. The predicted CO_2/CO ratios were compared with critically selected experimental data. A good agreement was obtained between the present model predictions and the experimental measurements (Nash-Sutcliffe coefficients of ~ 0.85 were obtained). Discrepancies between the model and experimental measurements could be due to the simplifications considered in modelling the electrolysis process. One such example is the thermodynamic contribution of chemical impurities in the carbon anode such as sulfur, which was neglected. Another example is the neglected contribution of secondary reactions which could affect the measurement of the CO_2/CO ratio relative to the primary anode gas CO_2/CO ratio. One such secondary reaction is the interaction between dispersed carbon particles in the electrolysis bath (due to carbon dusting of the anode) and the primary anode gas which generates CO. Nonetheless, the present electrothermodynamic model successfully predicts key experimental trends concerning the effect of operating electrolysis parameters on the CO_2/CO ratio of the electrolysis primary anode gas (where this ratio is related to the primary anode consumption) :

- Increasing the anodic interface potential E (and thus increasing the electrolysis current density) increases the CO_2/CO ratio (decrease of the primary anode consumption) in the primary anode gas [108, 196, 197, 202].
- Increasing the maximal baking temperature (T_{HT}) of the carbon anode increases the CO_2/CO ratio (decrease of the primary anode consumption) in the primary anode gas [203].
- Increasing the electrolysis temperature (T) decreases the CO_2/CO ratio (increase of the primary anode consumption) in the primary anode gas [204].

The present model is an important improvement over the previous Drossbach model [109] which could not account for the effect of the anode maximal baking temperature and did not reproduce well available experimental data. It also proposed a new approach to the calculation of the anodic overvoltage which is an improvement over the previous graphite hypothesis methodology. The thermodynamic equations proposed in this work could lead to the development of new optimization procedures for the production of prebaked carbon anodes in order to improve the environmental performance of the aluminium electrolysis process.

7.6 Acknowledgements

We would like to thank Dr. James M. Sangster for his valuable review of the paper. This project was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, Alcoa, Hydro Aluminium, Constellium, Rio Tinto Alcan and the FRQNT.

CHAPITRE 8 DISCUSSION GÉNÉRALE

L'ambition principale de la présente thèse est adéquatement résumée de la manière suivante :

Prédire thermodynamiquement la capacité d'un carbone graphénique à développer une structure graphitique par un procédé de traitement thermique.

Cet objectif n'a cependant pas été initialement la principale motivation de la thèse. Pour comprendre pourquoi ce dernier est venu à se distinguer, il est nécessaire de faire appel aux travaux sources ayant stimulé au départ le présent exercice doctoral : les travaux de maîtrise de Philippe Ouzilleau sur le développement d'un modèle thermodynamique pour la prédiction de la déshydrogénation et de la désulfurisation des carbones graphitables destinés à la production d'électrodes graphéniques du procédé d'électrolyse de l'aluminium [32, 56, 60]. À titre de rappel, ces précédents travaux portaient sur le calcul de l'énergie de Gibbs des cristallites de coques (dont la structure idéalisée fût présentée à la Figure 2.8) pour permettre ensuite le calcul en fonction de la température de traitement thermique du contenu en hydrogène et en soufre des systèmes carbone-hydrogène et carbone-soufre. Les calculs de ce précédent modèle ont démontré sa bonne capacité à prédire le changement des taux de soufre et d'hydrogène de cristallites de divers diamètres (L_a). De plus, il a été jugé très encourageant que ces derniers sont en accord avec les mesures électrochimiques de Jacob et Seetharaman [225], ces mesures étant obtenues par une approche de type *solid state electrochemistry*. Considérant la rigoureuse validation de ce modèle avec des données expérimentales de la littérature dans la gamme de températures de traitement thermique entre 1000 K et 2500 K, un haut niveau de confiance a été conclu pour cette approche primaire.

Cependant, comme discuté au Chapitre 4, l'extrapolation à haute température de ce modèle primaire pour les cristallites de coke présente un problème. À température extrême, il est prédit que la contribution entropique de l'énergie de Gibbs des cristallites vient à favoriser la stabilité thermodynamique des cristallites possédant des basses valeurs de L_a (relatif aux cristallites à haut L_a). Cette prédiction est en apparente contradiction avec le processus de graphitisation. En effet, il est bien connu que la graphitisation est nécessairement associée à une augmentation du diamètre moyen des cristallites graphéniques (la dérivée de fonction $L_a(T_{HT})$ est strictement positive). Plus la température de traitement thermique est grande, plus importante sera la graphitisation et donc plus forte sera la croissance du L_a . Toute l'évidence expérimentale des dernières décennies sur le processus de graphitisation pointe à la conclusion que le calcul d'une énergie de surface négative à haute température (la raison derrière l'apparente supérieure stabilité des petites cristallites) est fondamentalement incompatible avec

la littérature existante.

Malgré tout, des indices ont encouragé la poursuite de ces travaux carbonistes afin de tenter la correction de ce précédent modèle des cristallites de coke pour les hautes températures. Deux principaux indices encourageant ces efforts étaient que le modèle prédisait une température critique T_c quasi identique pour toutes les valeurs de L_a des cristallites. Tel que discuté précédemment [32], T_c marque la transition d'un régime thermodynamique où l'énergie de surface est positive (sous la condition que T est moindre que T_c) à un régime où l'énergie de surface est négative (T est plus grand que T_c). La valeur identifiée pour T_c par Ouzilleau était de ~ 2600 K. Le deuxième indice d'importance provient de Abrahamson [112] qui lui aussi prédit une température au-dessus de laquelle l'énergie de surface des cristallites devient négative. Abrahamson calcule une température critique de ~ 2500 K pour cette proposition. Fait encourageant, l'écart numérique entre les deux températures critiques est relativement faible ($\sim 5\%$). De plus, les approches thermodynamiques pour chaque calcul sont substantiellement différentes. La méthode de Abrahamson est fondamentalement plus proche de la thermodynamique physique alors que la méthode de Ouzilleau se base principalement sur une approche thermodynamique chimique. Fait intéressant, le modèle de Ouzilleau fait cette prédiction pour la surface prismatique des cristallites et le modèle de Abrahamson pour la surface basale des cristallites. La combinaison des deux modèles pour un calcul d'énergie de surface global pourrait donc être cohérente.

Il est important ici de dire qu'il existe un désaccord entre certains des calculs de Abrahamson et ceux de Ouzilleau. En effet, Abrahamson rapporte un calcul thermodynamique supplémentaire pour l'énergie de la surface prismatique et ne prédit pas l'existence d'une température critique marquant une transition positive/négative. Cette conclusion est en désaccord avec le modèle primaire de Ouzilleau qui prédit une transition autour de ~ 2600 K. Une analyse plus en profondeur révèle que le calcul de Abrahamson pour l'énergie prismatique approxime l'entropie de surface prismatique des cristallites en approximant que cette propriété devrait être similaire aux valeurs de liquides métalliques. La validité de cette hypothèse n'étant pas rigoureusement prouvé pour le cas des carbones graphéniques, un choix a été fait de rejeter la conclusion prismatique de Abrahamson. L'entropie de la surface basale ayant été obtenue par une approche plus formelle, il a été choisi de ne pas rejeter la conclusion basale de Abrahamson. Ces choix de recherche démontrent bien la difficulté de produire un modèle thermodynamique de graphitisation car il est complexe de définir ce que constitue une hypothèse valide. Dans le cadre de la thèse, l'hypothèse de l'existence de la température critique a dirigé la narrative scientifique vers la démonstration de l'existence de cette dernière. Cependant, la conclusion prismatique de Abrahamson démontre qu'il est difficile de démontrer dans l'absolue que cette température existe. La nécessité de valider les modèles supposant l'exis-

tence de la température critique par des calculs prédictifs comparatifs avec une vaste quantité de mesures expérimentale a été jugée comme l’une des façons acceptables de démontrer qu’il est beaucoup plus probable que la température critique existe relativement à la probabilité qu’elle soit une anomalie mathématique. Il est important de dire qu’aucune tentative n’a été faite de réconcilier le modèle prismatique de Abrahamson et de Ouzilleau. Ceci représente une lacune de la présente thèse, car il aurait été nécessaire de clarifier formellement par un calcul physique rigoureux que cette différence est non-significative.

De plus, Abrahamson n’a pas réussi à produire un scénario phénoménologique pour la graphitisation cohérent avec sa prédiction d’une énergie de surface négative. Pour cette raison, il a été jugé que le niveau de risque pour corriger le précédent modèle de Ouzilleau était relativement élevé. En effet, il n’est pas simple de corriger d’un seul trait le modèle de Ouzilleau, de Abrahamson et de proposer un nouveau mécanisme thermodynamique pour la graphitisation cohérent avec la vaste littérature existante sur ce processus et la thermodynamique de ces deux auteurs. La graphitisation est le mécanisme le plus important de la science du carbone et l’étendue de la littérature sur le sujet est vaste et complexe. Pour cette raison, il a été rapidement décidé que le succès de la thèse dépendra énormément de la qualité des échanges avec la communauté du carbone. Il ne faut pas oublier que le laboratoire du présent auteur est un novice dans le monde du carbone. Il est important d’approcher l’application de l’expertise thermodynamique de ce dernier avec humilité dans l’éventualité où des erreurs de conceptualisation seraient commises dans l’interprétation de la littérature.

Sur cette base, il a été décidé que la première étape pour la correction du modèle primaire de Ouzilleau serait d’identifier les modèles conceptuels de graphitisation les plus susceptibles d’être compatibles avec les modèles de Abrahamson et de Ouzilleau. Le modèle de Franklin avait déjà été fortement étudié lors des précédents travaux[32, 56, 60]. Ce fut donc le point de départ de la recherche. Heureusement, le modèle de Franklin est l’inspiration primaire de plusieurs philosophies subséquentes pour la graphitisation. Par la suite, l’excellente revue de la littérature de Fischbach[12] a permis la compréhension de l’état de la connaissance sur la graphitisation des deux décennies suivant la publication du modèle de Franklin. Fait intéressant, Fischbach notait déjà que plusieurs transformations structurales d’importance présentait un comportement critique autour d’une température de traitement thermique de ~ 2550 K. Cet indice a fortement contribué à orienter la suite des travaux de recherche.

Par la suite, le modèle de Oberlin a été étudié ce qui a permis d’introduire le concept de la polygonisation au répertoire de connaissance existant (pour une description précise du phénomène, se référer à la Section 2.1.2). Un aspect particulièrement intéressant de ce phénomène est qu’il semble se produire à une température unique pour tous les carbones graphitables.

Un postulat a donc été fait. Si T_c existe, cette température devrait nécessairement être de la même origine que la température de polygonisation de Oberlin. La validité de cette hypothèse peut être discutée. Par exemple, l'un des problèmes existants de cette dernière est que Oberlin propose que la température de polygonisation soit localisée autour de ~ 2400 K. Il est laissé à la discrétion du lecteur de déterminer si cette différence de température entre le modèle de Ouzilleau, de Abrahamson et les mesures de Oberlin est significative. Somme toute, d'un point de vue théorique, la priorité est simplement de démontrer que la température critique existe, sa valeur exacte est discutable selon la perspective scientifique choisie tel que revue à la Section 2.1. Par la suite, la valeur exacte peut être déterminée en combinant la connaissance large de la littérature disponible sur la manifestation physique de la polygonisation (Section 2.1.2), le modèle de Oberlin, le modèle de Ouzilleau et le modèle de Abrahamson. Une température de 2550 K a été jugée comme le meilleur compromis possible pour harmoniser le tout en vue de continuer les présents travaux.

La revue de littérature découlant de la lecture des travaux de Oberlin a permis de découvrir les travaux de Fair et Collins [10] qui ont prouvé être un élément clé de la thèse. Ces travaux ont mis de l'avant la forte similarité entre la fonction $d_{002}(T)$ (considérant toujours ici $T = T_{HT}$) et la fonction sigmoïde typique des transitions thermodynamiques du second ordre. La découverte de cette similarité est l'une des plus importantes de toute la thèse. C'est à ce moment qu'il fût décidé à écrire le premier papier de la thèse (Chapitre 4). Les deux objectifs de ce papier étaient de démontrer qu'il existe un doute raisonnable pour l'existence de T_c selon plusieurs travaux de la littérature et de développer de ce postulat un nouveau modèle thermodynamique, avec inspiration de la théorie des groupes et des transitions de phase, pour modéliser avec précision satisfaisante le comportement de type sigmoïde associé à la graphitisation de carbones graphitables. Important de noter, le but de ce papier (et donc de la thèse) n'était pas de faire un développement formel à partir de la théorie des groupes pour modéliser la graphitisation. En effet, le concept que la graphitisation soit régie par des principes thermodynamiques n'était pas certain au début des présents travaux (Chapitre 4). Il était plus important ici de simplement faire la preuve de concept que ce lien conceptuel existe entre les deux domaines par une approche phénoménologique plutôt que d'entamer un raisonnement mathématique abstrait et complexe dont l'issue était incertain. Si la thèse venait à être acceptée par la communauté, un développement mathématique plus rigoureux pourrait être intéressant. Pour l'instant, il doit être dit que la thèse présentée ici est principalement phénoménologique, car la preuve mathématique sous la théorie des groupes reste à faire.

Lors de l'écriture de ce premier papier (Chapitre 4), l'idée qu'une énergie de surface puisse être négative fut catégoriquement rejetée. Seule l'idée d'une énergie de surface nulle (ou approchant la valeur nulle) à T_c a été jugée raisonnable. Dans l'ensemble, il fut proposé

qu'un carbone graphite sous un mode à deux pseudo-phases lorsque T est plus bas T_c (d'où la présence de surfaces entre les deux phases), et dans un ensemble d'une unique pseudo-phase au-dessus de T_c (de par la valeur nulle de l'énergie de surface si $T > T_c$). Sous cette conceptualisation, la notion de surface disparaît donc à T_c (une idée tirée du comportement des fluides supercritiques). Nul besoin d'invoquer le concept d'une énergie de surface négative qui aurait nécessité une approche phénoménologique difficile à concilier avec la température. Cette idée est le résultat de réflexions internes et externes et reflète le meilleur compromis permettant d'harmoniser les modèles de Ouzilleau et de Abrahamson avec la connaissance existante sur la graphitisation. Le scénario de la Figure 4.3 n'est pas la première version du présent exercice intellectuel. Il est le fruit de nombreuses discussions entre le présent auteur de la thèse, son équipe de direction, divers collègues de la communauté carboniste, le comité de revue du journal Carbon et les éditeurs du journal Carbon. Sans la contribution de chacun de ces scientifiques, ce dernier n'aurait probablement pas vu le jour, démontrant encore fois la valeur des actions collaboratrices.

Suivant la publication de ce premier papier (Chapitre 4), le chemin à prendre était de corriger adéquatement, sur la base du scénario phénoménologique proposé pour la graphitisation, le modèle primaire des cristallites de coke de Ouzilleau. C'est ce qui a mené à l'écriture du second papier doctoral (Chapitre 5). Ce papier fût construit par la combinaison des concepts du modèle d'énergie de surface prismatique de Ouzilleau *et al.* [56], du modèle d'énergie de surface basale de Abrahamson [112], de la structure idéalisée des cristallites de coke [56] et du modèle de transformation critique de la présente thèse (Chapitre 4). La réussite de ce nouveau modèle pour le calcul de l'énergie de Gibbs des cristallites de coke aux températures typiques de graphitisation permet de dire que le mandat initial de la thèse (harmonisation des modèles de Ouzilleau, de Abrahamson et de la théorie phénoménologique acceptée sur la graphitisation) a été raisonnablement complété. Cependant, une opportunité de recherche permettant de dépasser cet objectif s'est présentée et il a été décidé de la saisir.

En effet, lors de l'écriture du Chapitre 4, il a été dit que, si T_c est un paramètre physique de la graphitisation, il devrait être identifiable autant dans le cas des carbones graphitables et des carbones non-graphitables. Cette affirmation est inspirée selon l'hypothèse de Oberlin qui dicte que ces deux classes de matériaux sont fondamentalement composées des mêmes structures graphéniques. De ce fait, si le phénomène critique de polygonisation existe pour les carbones graphitables, il devrait être aussi affecté le changement de structure par traitement thermique des carbones non-graphitables. Cette idée est la base du continuum de graphitabilité, une facette importante du modèle de Oberlin. Une brève revue de la littérature sur la graphitisation des carbones non-graphitables (Chapitre 4) révèle en effet que certains indices expérimentaux pourraient suggérer que le phénomène critique (polygonisation) autour de T_c

se manifeste lors du traitement thermique de carbones non-graphitables. Cependant, l'évidence expérimentale sur le cas des non-graphitables est moins importante que pour le cas des carbones graphitables. De plus, le modèle mathématique primaire du Chapitre 4 servant à valider l'approche générale ne peut être appliqué à la modélisation quantitative des sigmoïdes de graphitisation des carbones non-graphitables de par son caractère plutôt rudimentaire. La meilleure solution est donc de développer une nouvelle théorie quantitative pour la graphitabilité, sur la base du scénario de graphitisation phénoménologique de la Figure 4.3, pour modéliser tous les sigmoïdes de graphitisation. Si une telle théorie venait à être créée, elle en viendrait à fortement soutenir les points suivants : le continuum de graphitabilité existe, ce dernier est régi par la thermodynamique, et finalement, le sigmoïde de graphitisation au-dessus de T_c est dépendant du sigmoïde sous T_c .

Avant la présente thèse, aucun travail théorique portant sur la graphitisation n'avait discuté de la graphitabilité comme d'une propriété pouvant être modélisée par la thermodynamique. Ces travaux sont donc les premiers à développer ce concept d'où la haute valeur d'innovation pour la thèse. Pour minimiser le risque associé au développement de cette théorie, il est conclut que des mesures expérimentales devront être faites et incorporées organiquement à la théorie afin de démontrer que les concepts de cette dernière sont applicables en laboratoire. Cette stratégie a produit l'article maître de cette thèse (Chapitre 6). Il est important de dire que, même si les résultats discutés semblent concluants et innovateurs, ce papier n'est qu'une preuve de concept du potentiel de la présente théorie de graphitisation. Par exemple, une limitation du Chapitre 6 est qu'il est impossible de statuer avec une certitude absolue que la magnitude des valeurs mesurées de W_f est réellement significative. En effet, bien que le nombre d'échantillons étudiés est adéquat, l'origine des précurseurs est limitée. Seuls des coques pétrochimiques et des brais de houille ont été carbonisés et graphités. Cependant, la seule solution pour clarifier ce phénomène serait d'identifier des carbones rudimentaires de la même classe que les échantillons de la Figure 6.14 (classe G7(pr₁)), mais dont l'origine est différente (par exemple, un brai pétrochimique) et de répéter la méthode expérimentale du Chapitre 6. Cette approche dépasse le cadre de la présente thèse qui ne visait qu'à faire la preuve de concept de l'existence d'une relation entre la graphitisation à haute température et W_f . Donc, la continuité de ces travaux devra explorer cette avenue afin de démontrer plus rigoureusement la validité des résultats de la Figure 6.14.

Il faut rappeler que le développement thermodynamique du Chapitre 6 se concentre sur un aspect du procédé : la température maximale de traitement thermique. Tel que stipulé à la Section 2.5, il est possible de modéliser un procédé hors-équilibre et irréversible par des principes thermodynamiques sur la base de l'hypothèse de l'équilibre local pour chaque pas de temps de ce dernier. Par exemple, lors de la modélisation d'une expérience de graphita-

tion selon les principes du Chapitre 6, il est nécessaire de s'assurer de conserver le même temps de maintien à la température maximale de graphitisation lors de la modélisation d'un échantillon donné afin d'avoir le même de Deborah à chaque séquence du calcul. La combinaison de la présente modélisation thermodynamique (Chapitre 6) à des études cinétiques externes pour incorporer l'effet du temps (principalement le temps de maintien à la température maximale) pourrait permettre d'étendre la capacité de prédiction de la graphitabilité en fonction du nombre de Deborah, mais ceci dépasse le cadre de la présente thèse. C'est pourquoi, au Chapitre 6, les carbones ont été traités avec les mêmes paramètres cinétiques (taux de chauffe, temps de maintien). Un autre paramètre présentant un bon potentiel de recherche est d'explorer comment la pression de graphitisation ou l'utilisation d'un catalyseur métallique pourraient modifier les équations du Chapitre 6. Somme toute, la présente théorie thermodynamique de cette thèse doit être vue comme une première approche permettant par la suite de développer davantage comment la thermodynamique peut modéliser certains aspects du procédé de graphitisation. Le plus concluant de ces derniers est l'identification d'un lien fort entre l'impact thermodynamique de la température sur la graphitabilité ultime d'un carbone.

Un commentaire se doit d'être fait sur la nature chimique et structurale de la quasi-phase de la matière intercristalline (angl. *intercrystalline matter quasi-phase*) discuté de manière extensive aux Chapitres 4, 5 et 6 de la présente thèse. Sur la base de ses analyses DRX, Franklin (Chapitre 2.1.1) avait qualifié le corps interreliant les cristallites graphéniques des carbones graphitables et non-graphitables de ses analyses par le terme carbone non-organisé. Cette appellation pourrait suggérer que la matière intercristalline n'est composée que de carbone. Les travaux de Oberlin (Chapitre 2.1.2) ont démontré que la matière interreliante peut contenir non seulement du carbone, mais aussi des d'hétéroatomes (hydrogène, soufre, oxygène et azote). De plus, cette dernière n'est pas complètement non-organisé. En effet, la matière intercristalline peut se présenter sous la forme de BSUs défectueuses (de défectuosité variable) ou de fonctions chimiques interreliantes. Ces deux configurations de matière peuvent contenir des hétéroatomes. Pour cette raison, l'appellation matière intercristalline (IM) de la présente thèse est équivalente à celle de sous-groupe interreliant (ce terme découlant de l'analyse de Oberlin). La matière intercristalline interreliante n'est pas du carbone non-organisé tel que proposé initialement par Franklin.

De plus, considérant la qualité des prédictions physiques de la présente thèse pour une grande variété de carbones graphitables et non-graphitables, il est dit que l'appellation cristallite de coke (angl. *coke crystallite*) peut être généralisé à tous les matériaux de carbone développant des LMOs suivant leur traitement thermique. L'appellation Cristallite Graphénique Idéalisée (CGI) est donc recommandée pour les futurs travaux basés sur la présente théorie de

graphitisation.

Un dernier point à discuter est la place du modèle électrothermodynamique (Chapitre 7) dans le présent projet doctoral. En effet, en première lecture, le lien entre cet article de la thèse et la théorie de graphitisation des autres chapitres peut être difficile à voir. Premièrement, il faut comprendre qu'aucun projet doctoral ne peut prévoir quelles théories démontreront un succès vérifiable. Pour cette raison, il a été jugé judicieux en début de thèse de s'assurer de diversifier les possibles avenues de recherche pouvant être entreprise. Deux axes ont été identifiés : la graphitisation et l'électrolyse de l'aluminium, un procédé pour lequel le traitement thermique des carbones est important pour des aspects économiques et environnementaux. Cette approche maximise le potentiel de découverte suivant la fin du doctorat. Par préférence personnelle, la priorité a été donnée à la recherche sur la graphitisation, le modèle électrothermodynamique étant ici un projet scientifique parallèle. Le succès des deux projets n'est donc aucunement codépendant. Tout de même, ces deux axes de recherche sont issus de la même théorie source : le modèle thermodynamique des cristallites de coke de Ouzilleau *et al.* [32, 56, 60].

En effet, tel que discuté aux Chapitres 4 et 5, les équations du modèle primaire de Ouzilleau peuvent être réorganisées en une méthode de calcul pour l'énergie de surface des CGIs. La théorie de la graphitisation du Chapitre 6 est le fruit de l'approfondissement thermodynamique de ce modèle primaire des cristallites de coke. Quant à lui, le modèle électrothermodynamique (6) est l'incorporation des principes d'énergie de surface du Chapitre 4 et 5 à la théorie métallurgique/électrochimique existante portant sur l'électrolyse de l'aluminium. Cette diversité de la théorie primaire de Ouzilleau démontre la polyvalence de la philosophie proposée ici. De plus, le Chapitre 7 démontre son potentiel pour la résolution de problématiques pluridisciplinaires complexes et de première priorité pour l'industrie métallurgique de l'aluminium (réduction des émissions de gaz à effet de serre du procédé).

CHAPITRE 9 CONCLUSION

Le présent chapitre discutera de trois aspects : la synthèse des travaux, leurs limitations et les possibles avenues de recherche découlant des conclusions majeures. La fonction de la synthèse sera de faire l'emphase sur la contribution de cette recherche à l'état de l'art de la science du carbone. Les limitations discutées permettront de bien saisir la portée des conclusions afin d'éviter d'extrapoler ces dernières au-delà de leur limite fondamentale. Finalement, l'ouverture sur de nouvelles avenues de recherche va mettre de l'avant la valeur concrète pour l'industrie des modèles proposés ici ainsi que démontrer le potentiel pluridisciplinaire et collaboratif de ces travaux. Mais avant tout, les principales innovations de la thèse sont récapitulées ci-dessous :

- Dans cette thèse, pour la première fois, il a été démontré qu'il est possible de modéliser la graphitabilité des carbones graphitables et non-graphitables avec un formalisme physique inspiré de la thermodynamique. Ce formalisme a été validé de manière rigoureuse par un ensemble de données expérimentales de la littérature et de nouvelles mesures réalisées dans le cadre des présents travaux. Ce modèle de graphitabilité devrait amener une nouvelle perspective sur cette propriété fondamentale des carbones ayant le potentiel de permettre le développement de nouveaux carbones technologiques plus performants et plus efficaces que ceux disponibles sur le marché.
- Dans le cadre de la présente thèse, pour la première fois, il a été démontré qu'il est possible de modéliser avec bonne précision la consommation primaire de l'anode de carbone lors de l'électrolyse de l'aluminium en fonction du potentiel électrique entre l'anode et le bain électrolytique. Ce deuxième nouveau modèle de la thèse (modèle électrothermodynamique) est le premier à présenter une approche où le carbone joue un rôle majeur dans la modification du ratio CO_2/CO du gaz primaire produit par la consommation de l'anode. Comme démontré à la Figure 7.11, la capacité prédictive du modèle électrothermodynamique est beaucoup plus satisfaisante que celle du modèle de Drossbach, ce précédent modèle ayant fait l'hypothèse erronée de négliger complètement la contribution du carbone sur l'étendue de l'effet électrothermodynamique. En reconnaissance de la valeur de cette contribution innovatrice, Philippe Ouzilleau a reçu le prix Louis-Berlinguet du Fond de Recherche Nature et technologies (FRQNT).

9.1 Synthèse des travaux

Dans le cadre de ce projet doctoral, une nouvelle théorie thermodynamique pour le processus de graphitisation des carbones non-graphitables et graphitables est proposée. À titre de rappel, la graphitisation est définie ici comme un procédé de traitement thermique à haute température permettant de développer, sous certaines conditions, une structure graphitique à partir d'un carbone rudimentaire ou turbostratique. Cette théorie est basée sur la structure idéalisée des cristallites de coke initialement conceptualisée par Ouzilleau [32]. Un scénario phénoménologique a été proposé pour le processus de graphitisation afin d'identifier une piste de réflexion plausible pour expliquer pourquoi un carbone peut ou ne peut pas graphiter.

L'un des aspects le plus importants de ce scénario est la proposition de l'existence d'une température critique (T_c) autour de 2550 K. Cette dernière sépare le processus de graphitisation en deux étapes : un processus basse température ($T < T_c$) et un processus haute température ($T > T_c$). Sous T_c , la graphitisation procède par la cohésion progressive accompagnée par l'alignement des CGIs jusqu'à l'atteinte d'un degré d'indépendance totale lorsque la température de traitement thermique atteint T_c . Au-dessus de T_c , la graphitisation procède par l'élimination de défauts planaires présentes dans la structure graphénique des carbones issus du processus de graphitisation basse température (sous T_c). La proposition de ce scénario phénoménologique représente la première des contributions d'importance de la recherche doctorale (Papier 1 présenté au Chapitre 4). Il a été validé en premier lieu pour le cas des carbones graphitables par la reproduction satisfaisante de l'effet de la température de traitement thermique sur le d_{002} , la conductivité électrique et la diffusivité thermique.

De ce scénario, un ensemble de nouvelles équations thermodynamiques pour le calcul de l'énergie de Gibbs des carbones turbostratiques graphitables (ces derniers étant composés de CGIs) cohérents à haute température avec le processus de graphitisation a été proposé (Papier 2 présenté au Chapitre 5). Ce modèle des cristallites de coke 2.0 (modèle des cristallites graphéniques idéalisées) représente une avancée significative qui renforce la validité des précédents calculs primaires de Ouzilleau [32]. De plus, c'est au travers de ce modèle thermodynamique que l'idée d'une graphitabilité dépendante de la nature des défauts de cohésion créée par le processus de graphitisation sous T_c est née. La proposition d'une interdépendance thermodynamique directe entre le processus de graphitisation basse température et le processus de graphitisation haute température est l'une des avancées clés de cette thèse.

En effet, c'est à partir de cette idée que la nouvelle théorie de la graphitisation du Chapitre 6 a été fondée (Papier 3). Cette théorie, qui combine un ensemble complexe de notions thermodynamiques (paramètre d'ordre, température critique, exposants critiques), cinétiques (énergie

d'activation, mécanisme de graphitisation) et physiques (développement d'Ansatz, modélisation du mécanisme de graphitisation par approche différentielle), est le résultat principal de la thèse. Concrètement, son utilité découle de sa capacité de prédire la fonction de graphitisation ($d_{002}(T)$) de plusieurs carbones graphitables et non-graphitables, un accomplissement qu'aucun modèle n'avait réussi à faire auparavant. Un autre aspect d'importance est que de nouvelles mesures expérimentales suggèrent que le comportement de graphitisation pourrait être directement corrélé aux propriétés des carbones turbostratiques suivant la fin de la carbonisation primaire. Ceci pourrait donc indiquer qu'il existerait la possibilité de l'existence d'une grande théorie de la graphitisation permettant de prédire la graphitabilité d'un carbone par une simple caractérisation structurale et chimique en fin de carbonisation primaire. Il est rappelé ici que la carbonisation primaire se complète à environ ~ 800 K. Il est inutile de dire qu'une telle théorie pour la carbonisation et la graphitisation représenterait un atout majeur pour le développement optimal de nouveaux carbones technologiques, en particulier dans le domaine des matériaux avancés et des applications énergétiques du carbone.

La dernière contribution significative de la thèse est le modèle électrothermodynamique pour le calcul du ratio CO/CO_2 du gaz primaire d'une cellule d'électrolyse pour la production d'aluminium (Papier 4 présenté au Chapitre 7). Ce modèle démontre clairement le caractère pluridisciplinaire de la thèse en illustrant un exemple d'application des équations thermodynamiques développées ici à un ensemble non-linéaire de concepts électrochimiques lié au domaine de l'aluminium. En effet, bien que la théorie de la graphitisation proposée au Chapitre 6 constitue la proposition maître de la thèse, c'est le modèle électrothermodynamique du Chapitre 7 qui se démarque le plus pour l'instant en terme d'application d'ingénierie. La conclusion la plus importante du modèle électrothermodynamique est qu'il est recommandé d'augmenter la température de cuisson maximale des anodes de carbone pour minimiser la consommation de ces dernières durant l'électrolyse (de par l'augmentation du L_a des anodes). Une autre conclusion importante pour la minimisation de la consommation de ces anodes est de maximiser la tension électrique à l'interface entre le bain d'électrolyse et ces dernières. Cependant, ces deux solutions ne peuvent être appliquées directement en industrie, car elles engendrent des coûts énergétiques supplémentaires pour la cellule (et donc, des coûts économiques). Pour cette raison, une approche d'optimisation est recommandée afin d'obtenir la meilleure performance environnementale et économique pour le procédé primaire d'électrolyse de l'aluminium. L'une des forces des équations du modèle électrothermodynamique est qu'elles permettent la production de prédictions quantitatives en accord avec la littérature existante, contrairement au précédent modèle de Drossbach qui présentait une déviation majeure (7.11) dans la zone des hautes tensions d'électrolyse (qui est celle utilisée en industrie). Ceci représente donc une avancée majeure, surtout considérant que le modèle de Drossbach

était le seul modèle existant pour le phénomène électrothermodynamique avant l'écriture des présents travaux.

9.2 Limitations de la solution proposée

De toute évidence, les deux modèles de la thèse (théorie de la graphitation et modèle électrothermodynamique) possèdent un certain nombre de limitations. La théorie de la graphitation sera discutée en premier lieu.

Une première faiblesse du modèle concerne la philosophie ayant permis à faire sa construction. En effet, le scénario de graphitation proposé, bien qu'il soit inspiré de la théorie des groupes de renormalisation, n'est pas un développement mathématique formel de cette branche de la physique. Si cela avait été le cas, une analyse mathématique et physique beaucoup plus fondamentale de la graphitation aurait été nécessaire. Il semble maintenant réaliste d'entamer un tel développement puisque que les principes du mécanisme de graphitation sont relativement bien établis. Cependant, il faut comprendre que ce n'était pas le cas au début de la thèse. Il n'est pas trivial de proposer un mécanisme de graphitation et de le modéliser et même en simplifiant la physique fondamentale de ce dernier. Pour cette raison, il avait été jugé plus important par le présent auteur de démontrer que certains principes de la théorie des groupes peuvent être adaptés à une représentation donnée de la graphitation (Figure 6.2) et que cette adaptation peut être validée quantitativement par comparaison expérimentale. Il aurait particulièrement difficile et hasardeux de débiter par un développement mathématique formel de la théorie des groupes sans cette compréhension primitive des fondements de la graphitation.

Une autre limitation de la présente théorie de la graphitation est qu'elle n'a été formellement validée que pour l'effet de la température maximale de traitement thermique sur l'espacement graphénique interplanare (d_{002}) de divers carbones turbostratiques non-graphitables. Bien que des sigmoïdes se retrouvent autant dans les fonctions du d_{002} , de la diffusivité thermique et de la résistivité électrique de plusieurs carbones graphitables (tel que discuté au Chapitre 4), peu de données existent sur l'effet de la graphitation sur d'autres propriétés des carbones non-graphitables autres que le d_{002} . Une autre limitation concerne l'effet du temps qui n'a pas été étudié dans le cadre des présents travaux afin de simplifier le développement thermodynamique des équations différentielles du Chapitre 6. Bien que l'analyse différentielle des énergies d'activation des défauts à la source des différences de graphitabilité des LMOs propose un cadre qualitatif permettant une certaine compréhension temporelle de la graphitation, cette dernière est trop limitée pour être formellement vue comme une analyse cinétique rigoureuse de la graphitation.

Une troisième limitation concerne la portée des corrélations présentées aux Figures 6.14 et 6.15. En effet, bien que ces dernières semblent avoir une bonne capacité de reproduction des données expérimentales pour un nombre d'échantillons significatif (pour un total de 6 coques et de 5 brais), seulement 2 types de carbones étaient disponibles lors des expériences. Le premier type étudié est celui des coques pétrochimiques et le deuxième celui des brais de houille. Tout de même, on peut dire que ces deux carbones représentent adéquatement la classe G7(pr₁) ($50 \text{ nm} < L^{LMO} < 100 \text{ nm}$). Cette classe de carbones turbostratiques n'est qu'un exemple parmi un vaste ensemble de possibilités. Il est donc recommandé de ne pas considérer ces corrélations physiques comme valides outre que pour des carbones traités selon les critères de la classe G7(pr₁). Davantage de données sont nécessaires pour confirmer si les présents principes théoriques sont transférables aux autres classes de carbones.

Finalement, concernant le modèle électrothermodynamique, il faut statuer que les équations ne sont valides que pour des carbones graphéniques dont les CGIs présentent un certain degré d'indépendance mutuel. En effet, l'effet électrothermodynamique (augmentation du ratio CO_2/CO à haute densité de courant durant l'électrolyse) requiert la présence de surfaces prismatiques à l'intérieur des LMOs de ces anodes. Ce sont ces surfaces prismatiques libres qui permettent le contact entre le bain et carbone, une caractéristique critique des équations du modèle électrothermodynamique. Concrètement, cela signifie que l'approche électrothermodynamique du Chapitre 7 n'est pas applicable à la prédiction du ratio CO_2/CO lors de l'électrolyse de l'aluminium avec des anodes graphitiques ($T_{HT} > T_c$). Un modèle avancé incluant la contribuant des énergies de mGBs pourrait corriger ce problème. Cependant, puisque la pratique d'utiliser des anodes de graphite n'est pas économiquement intéressante, cette limitation ne devrait pas poser problème pour l'application du modèle électrothermodynamique dans un contexte industrielle.

9.3 Développements futurs

Bien que les potentielles futures applications de la présente théorie de la graphitisation et du modèle électrothermodynamique sont vastes, cette discussion sera limitée à trois propositions concrètes d'extension et d'amélioration : développement de corrélations physiques permettant de prédire théoriquement la graphitabilité de tout carbone suivant la carbonisation, application de cette théorie au développement de nouveaux brais verts, incorporation de l'effet du soufre au modèle électrothermodynamique original pour l'optimisation et la minimisation de la consommation des anodes de carbone en fonction du L_a et du contenu en soufre.

Comme stipulé précédemment, l'une des limitations des corrélations physiques pour la liaison de la carbonisation à la graphitisation est le nombre restreint de types de carbone rudimentaire

à l'étude. Seuls des coques pétrochimiques et des brais de houille ont été testés dans le cadre du Chapitre 6. Il serait intéressant d'étendre l'application du protocole expérimental proposé au Chapitre 6 à d'autres types de carbones afin de renforcer le lien proposé dans ce modèle. Cependant, il serait nécessaire au préalable de développer une méthodologie expérimentale rigoureuse pour la mesure du L_{LMO} , car l'une des difficultés de tester différents carbones serait de classer adéquatement ces derniers suivant leur carbonisation primaire selon la taille de leurs LMOs pour ensuite valider les corrélations entre W_f et $d_{002}(T_\beta)$ pour chacune des classes de LMOs. Si de tels travaux venaient à voir le jour, il serait aussi possible d'étendre la portée de ces derniers en tentant d'incorporer l'effet du temps de maintien à température maximale et du taux de chauffe au modèle. Ceci amènerait une véritable maîtrise de l'entièreté du processus de graphitisation et permettrait de prédire la graphitabilité d'une grande variété de carbones graphitables et non-graphitables sans avoir à les graphiter en laboratoire.

Une telle méthodologie permettrait éventuellement d'accélérer substantiellement le développement de nouveaux carbones technologiques. Par exemple, dans l'industrie de l'aluminium, l'une des problématiques critiques est le remplacement des sources traditionnelles de brais pour la production des électrodes de carbone par des sources moins dommageables pour la santé des travailleurs et pour l'environnement. Cependant, cette tâche est complexe à mettre en œuvre de par un manque de compréhension des mécanismes fondamentaux régissant la transformation d'un brai donné en la colle graphénique liant les particules de coke constituant la majorité de l'anode. Tout de même, il est raisonnable de penser que la présente théorie, qui a été paramétrée pour les deux types de carbone rudimentaire le plus courant dans l'industrie de l'aluminium, pourrait grandement accélérer ce processus de recherche sans ces ajouts. Cependant, si la théorie de graphitisation discutée ici venait à être étendue à d'autres types de carbone, la versatilité de cette dernière pourrait potentiellement mener au développement de nouveaux brais verts à base de carbone non conventionnel pour cette industrie comme la biomasse par exemple.

Les potentielles extensions d'importance de la thèse portent sur le modèle électrothermodynamique. Premièrement, il est notoire de dire que le cadre mathématique du modèle électrothermodynamique laisse place à l'inclusion de la contribution des impuretés chimiques sur l'étendue de l'effet électrothermodynamique (qui est on le rappelle la modification du ratio CO_2/CO en fonction de l'intensité de courant durant l'électrolyse). Pour le moment, les variables indépendantes du modèle électrothermodynamique sont le potentiel à l'interface entre le bain et l'électrode et le L_a de l'anode. Ce modèle peut donc permettre d'optimiser la consommation de cette électrode en fonction de ces deux variables. Cependant, il est connu que le soufre influence aussi la consommation primaire des anodes de carbone. Un fait intéressant est que, sous certaines conditions expérimentales, le soufre diminue la consommation

de carbone, et sous d'autres conditions, il l'augmente. Un consensus sur le sujet n'existe pas dans la littérature sur la mécanique de cet effet. Il est raisonnable que l'extension du présent modèle électrothermodynamique puisse contribuer à clarifier cette situation. De plus, puisque la tension électrique d'interface est dépendante de l'intensité de courant durant l'électrolyse, un modèle parallèle à l'approche électrothermodynamique pourrait être développé pour la production d'une approche plus générale permettant le calcul de la consommation de carbone en fonction de l'intensité de courant, du contenu en soufre, de la taille des anodes et de la température d'électrolyse. L'avantage de cette méthode est qu'il est grandement plus simple de mesurer l'intensité de courant d'une cellule d'électrolyse que la tension à l'interface. Ce modèle plus généralisé pourrait donc être implanté dans une routine d'optimisation pour le calcul des conditions optimales pour minimiser les émissions de CO et de CO₂ lors de la consommation de l'anode durant l'électrolyse.

9.4 Mot de la fin

Il est espéré que cette thèse aura su démontrer que la thermodynamique classique et la phénoménologie ont encore leur rôle à jouer dans l'éventail des outils à la disposition d'un scientifique. Bien que l'approche développée ici peut sembler rudimentaire par rapport aux techniques de simulation numérique (DFT, dynamique moléculaire), cela ne veut pas dire que les approches traditionnelles de type papier/crayon comme celle présentée dans le cadre de ce projet doctoral ont perdu leur valeur dans la littérature moderne. Il est de l'avis du présent auteur que l'avenir de la modélisation devra absolument incorporer les trois grandes dimensions fondamentales de la science pour survivre : la phénoménologie, les simulations numériques et les analyses expérimentales. Sans cette triple dépendance, il sera difficile pour les publications de modélisation de se démarquer dans un contexte d'innovation et de haute compétitivité. De plus, seule cette approche triple peut nous faire espérer de pouvoir développer des solutions viables aux urgentes problématiques énergétiques et environnementales qui viendront mettre au défi nos sociétés des prochaines générations.

RÉFÉRENCES

- [1] M. Monthioux, “Structure, texture and thermal behaviour of polyaromatic solids,” in *Carbon Molecules and Materials*. Taylor and Francis, 2002, pp. 127–77.
- [2] J. Eck, J.-L. Sans, and M. Balat-Pichelin, “Experimental study of carbon materials behavior under high temperature and VUV radiation; Application to Solar Probe+ heat shield,” *Applied Surface Science*, vol. 257, pp. 3196–204, 2011.
- [3] X. Li, X.-q. Z, K. Okuda, Z. Zhang, R. Ashida, H. Yao, and K. Miura, “Preparation of carbon fibers from low-molecular-weight compounds obtained from low-rank coal and biomass by solvent extraction,” *New Carbon Materials*, vol. 32, pp. 41–47, 2017.
- [4] A. Ponrouch, A. Goni, and P. M.R., “High capacity hard carbon anodes for sodium ion batteries in additive free electrolyte,” *Electrochemistry Communications*, vol. 27, pp. 85–88, 2013.
- [5] A. Oberlin, S. Bonnamy, and P. Rouxhet, “Colloidal and supramolecular aspects of carbon,” in *Chemistry and physics of carbon*. Marcel Dekker, 1999, vol. 26, pp. 1–148.
- [6] M. Monthioux, M. Oberlin, A. Oberlin, and X. Bourrat, “Heavy petroleum products : microtexture and ability to graphitize,” *Carbon*, vol. 20, pp. 167–76, 1982.
- [7] J. Jimenez Mateos, E. Romero, and C. Gomez de Salazar, “XRD study of petroleum cokes by line profile analysis : Relations among heat treatment, structure, and sulphur content,” *Carbon*, vol. 31, pp. 1159–78, 1993.
- [8] R. E. Franklin, “Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons,” *Proceedings of the royal society of London*, vol. 209, pp. 196–218, 1951.
- [9] A. Oberlin, “Carbonization and graphitization,” *Carbon*, vol. 22, pp. 521–541, 1984.
- [10] F. Fair and F. Collins, “Effect of residence time on graphitization at several temperatures,” in *Fifth Carbon Conference*. Pergamon Press, 1961, pp. 503–8.
- [11] P. Harris, “New perspectives on the structure of graphitic carbons,” *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 30, pp. 235–53, 2005.
- [12] D. B. Fischbach, “The kinetics and mechanism of graphitization,” in *Chemistry and physics of carbon*. Marcel Dekker, 1971, vol. 7, pp. 1–97.
- [13] J. D. Bernal, “The structure of Graphite,” *Proceedings of the Royal Society A mathematical, physical and engineering sciences*, vol. 106, pp. 749–73, 1924.

- [14] X. Chen, X. Deng, N. Kim, Y. Wang, Y. Huang, L. Peng, M. Huang, X. Zhang, X. Chen, D. Luo, B. Wang, X. Wu, Y. Ma, Z. Lee, and R. Ruoff, "Graphitization of graphene oxide films under pressure," *Carbon*, vol. 132, pp. 294–303, 2018.
- [15] A. Chartier, V. Brutzel, and J. Pageot, "Irradiation damage in nuclear graphite at the atomic scale," *Carbon*, vol. 133, pp. 224–31, 2018.
- [16] S. Neeli and H. Ramsurn, "Synthesis and formation mechanism of iron nanoparticles in graphitized carbon matrices using biochar from biomass model compounds as a support," *Carbon*, vol. 134, pp. 480–90, 2018.
- [17] L. Edwards, "The history and future challenges of calcined petroleum coke production and use in aluminum smelting," *JOM*, vol. 67, no. 2, pp. 308–21, 2015.
- [18] U. Mannweiler, W. Fischer, and R. Perruchoud, "Carbon products : a major concern to aluminum smelters," *Light Metals*, pp. 909–11, 2009.
- [19] L. Edwards, N. Backhouse, H. Darmstadt, and M.-J. Dion, "Evolution of anode grade coke quality," *Light Metals*, pp. 1207–12, 2012.
- [20] G. Totten and D. MacKenzie, *Handbook of Aluminum : Volume 2 : Alloy Production and Materials Manufacturing*. New York : Marcel Dekker, Inc., 2003.
- [21] Z. Kuang, J. Thonstad, S. Rolseth, and M. Sorlie, "Effect of baking temperature and anode current density on anode carbon consumption," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 27, pp. 177–183, 1996.
- [22] P.-Y. Brisson, H. Darmstadt, M. Fafard, A. Adnot, G. Servant, and G. Soucy, "X-ray photoelectron spectroscopy study of sodium reactions in carbon cathode blocks of aluminium oxide reduction cells," *Carbon*, vol. 44, pp. 1438–47, 2006.
- [23] T. Lis, N. Korzec, W. Frohs, J. Tomala, A. Fraczek-Szczypta, and S. Blazewicz, "Wood-derived tar as a carbon binder precursor for carbon and graphite technology," *Journal of Wood Chemistry and Technology*, vol. 36, pp. 393–400, 2016.
- [24] A. Sarkar, D. Kocaefe, Y. Kocaefe, D. Sarkar, D. Bhattacharyay, B. Morais, and J. Chabot, "Coke–pitch interactions during anode preparation," *Fuel*, vol. 117, pp. 598–607, 2014.
- [25] A. Pelton, *Phase Diagrams and Thermodynamic Modeling of Solutions*. Elsevier, 2018.
- [26] P. Freitas and T. Plaskett, "High-temperature order-disorder phase transition in the superconductor $Y_1Ba_2Cu_3O_6$ observed by electrical resistivity measurements," *Physical Review B*, vol. 36, pp. 5723–6, 1987.
- [27] P. Schwartz, "Order-disorder transition in NH_4Cl . III. Specific heat," *Physical Review B*, vol. 4, pp. 920–8, 1971.

- [28] A. Gheribi, J. Rogez, and J. Mathieu, “Magnetic contribution to the Gibbs energy of elements versus temperature and pressure,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 67, pp. 1719–23, 2006.
- [29] A. Gheribi, J.-L. Gardarein, F. Rigollet, and P. Chartrand, “Evidence of second order transition induced by the porosity in the thermal conductivity of sintered metals,” *APL Mater.*, vol. 2, p. 076105, 2014.
- [30] J. Swegle, “Irreversible phase transitions and wave propagation in silicate geologic materials,” *Journal of Applied Physics*, vol. 68, pp. 1563–79, 1990.
- [31] F. Wang, B. DeSavage, W. Buehler, and W. Hosler, “The irreversible critical range in the TiNi transition,” *Journal of Applied Physics*, vol. 39, pp. 2166–75, 1968.
- [32] P. Ouzilleau, “Développement d’un modèle thermodynamique pour les cristallites de coke : application aux systèmes carbone-hydrogène et carbone-soufre,” Ph.D. dissertation, École Polytechnique de Montréal, 2014.
- [33] S. Brandtzaeg, “Structural changes during calcination of coke and anthracite,” Ph.D. dissertation, Norwegian Institute of Technology, 1985.
- [34] B. Kelly, *Physics of graphite*. Applied Science Publishers, 1981.
- [35] A. Smith, “Low-temperature thermal conductivity of a Canadian natural graphite,” *Physical Review*, vol. 95, pp. 1095–6, 1954.
- [36] A. Oberlin and S. Bonnamy, “A realistic approach to disordered carbons,” in *Chemistry and physics of carbon*. Marcel Dekker, 2013, vol. 31, pp. 1–84.
- [37] J. Rouzaud and A. Oberlin, “Structure, microstructure and optical properties of anthracene and saccharose-based carbons,” *Carbon*, vol. 27, pp. 517–529, 1989.
- [38] N. Iwashita, C. Park, H. Fujimoto, M. Shiraishi, and M. Inagaki, “Specification for a standard procedure of X-ray diffraction measurements on carbon materials,” *Carbon*, vol. 42, pp. 701–14, 2004.
- [39] A. Oberlin, S. Bonnamy, and K. Oshida, “Landmarks for graphitization,” *Tanso*, vol. 224, pp. 281–298, 2006.
- [40] B. Vazquez-Santos, E. Geissler, K. Laszlo, J.-N. Rouzaud, A. Martinez-Alonso, and J. Tascon, “Comparative XRD, raman, and TEM study on graphitization of PBO-derived carbon fibers,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, pp. 257–68, 2012.
- [41] F. Emmerich, “Evolution with heat treatment of crystallinity in carbons,” *Carbon*, vol. 33, pp. 1709–15, 1995.

- [42] J. Maire and J. Mering, “Graphitisation of soft carbons,” in *Chemistry and physics of carbon*, P. Walker, Ed. Marcel Dekker, 1970, vol. 6, pp. 125–89.
- [43] D. van Krevelen, *Coal*, 3rd ed. Elsevier, 1993.
- [44] J. Brooks and G. Taylor, “The formation of graphitizing carbons from the liquid phase,” *Carbon*, vol. 3, pp. 185–6, 1965.
- [45] H. Marsh, “A tribute to Philip L. Walker,” *Carbon*, vol. 29, pp. 185–6, 1991.
- [46] R. Franklin, “The structure of graphitic carbons,” *Acta Crystallographica*, vol. 4, pp. 253–61, 1951.
- [47] P. Harris, “New perspectives on the structure of graphitic carbons,” *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 30, pp. 235–53, 2005.
- [48] J. Biscoe and B. Warren, “An X-ray study of carbon black,” *Journal of Applied Physics*, vol. 13, pp. 364–71, 1942.
- [49] G. Bacon, “Unit-cell dimensions of graphite,” *Acta Crystallographica*, vol. 3, pp. 137–71, 1950.
- [50] R. E. Franklin, “The interpretation of diffuse X-ray diagrams of carbon,” *Acta Crystallographica*, vol. 3, pp. 107–21, 190.
- [51] S. Sherry, M. Phelps, and J. Sorenson, *Physics in Nuclear Medicine*, 4th ed. Elsevier, 2012.
- [52] T. Noda and M. Inagaki, “The structure of glassy carbon,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 37, pp. 1534–38, 1964.
- [53] J. Mering and J. Maire, “Le processus de la graphitation,” *J. Chim. Phys.*, vol. 57, pp. 803–14, 1960.
- [54] W. Ruland, “X-ray studies on the structure of graphitic carbons,” *Acta. Cryst.*, vol. 18, pp. 992–6, 1965.
- [55] S. Ergun, “Structure of carbon,” *Carbon*, vol. 6, pp. 141–59, 1968.
- [56] P. Ouzilleau, A. Gheribi, G. Eriksson, D. Lindberg, and P. Chartrand, “A size-dependant thermodynamic model for coke crystallites : The carbon-hydrogen system up to 2500 K,” *Carbon*, vol. 85, pp. 99–118, 2015.
- [57] K. Mouri and K. Shintani, “Geometrical constraint on stacking of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules encapsulated in a single-walled carbon nanotube,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, pp. 31 043–53, 2016.
- [58] M. Monthieux, “Structures, textures et comportement thermique des solides polyaromatiques,” in *Le carbone dans tous ses etats*, P. Bernier and S. Lefrant, Eds. Gordon and Breach Science Publishers, 1997, pp. 127–182.

- [59] A. Oberlin, “High-resolution TEM studies of carbonization and graphitization,” in *Chemistry and physics of carbon*. Marcel Dekker, 1989, vol. 22, pp. 1–143.
- [60] P. Ouzilleau, G. Aimen, D. Lindberg, and P. Chartrand, “A size-dependent thermodynamic model for coke crystallites : the carbon-sulfur system up to 2500 K,” *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 47B, pp. 1817–31, 2016.
- [61] C. Bourgerette and A. Oberlin, “Structural and textural changes from polyimide kapton to graphite : Part i. optical microscopy and transmission electron microscopy,” *J. Mat. Res.*, vol. 7, pp. 1158–73, 1992.
- [62] J. Millet, J. Millet, and A. Vivares, “Composition chimique des coques et graphitisation,” *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, vol. 60, pp. 553–62, 1963.
- [63] E. Hall, “On a new action of the magnet on electric currents,” *American Journal of Mathematics*, vol. 2, pp. 287–92, 1879.
- [64] S. Mrozowski and A. Chaberski, “Hall effect and magnetoresistivity in carbons and polycrystalline graphites,” *Physical Review*, vol. 104, pp. 74–83, 1956.
- [65] Y. Hishiyama, K. Igarashi, I. Kanaoka, H. Fujii, T. Kaneda, T. Koidesawa, Y. Shimazawa, and A. Yoshida, “Graphitization behavior of Kapton-derived carbon film related to structure, microstructure and transport properties,” *Carbon*, vol. 35, pp. 657–68, 1997.
- [66] A. Pippard, *Magnetoresistance in Metals*. Cambridge University Press, 2009.
- [67] V. Bayot, L. Piraux, J.-P. Michenaud, J.-P. Issi, M. Lelaurain, and A. Moore, “Two-dimensional weak localization in partially graphitic carbons,” *Physical Review B*, vol. 41, pp. 11 770–11 779, 1990.
- [68] R. Grinter, *The Quantum in Chemistry : An Experimentalist’s View*. John Wileys and Sons, 2005.
- [69] D. Fischbach, “Diamagnetic susceptibility of pyrolytic graphite,” *Physical Review*, vol. 123, pp. 1613–1614, 1961.
- [70] D. Fischbach, “Magnetic susceptibility of glassy carbon,” *Carbon*, vol. 5, pp. 565–70, 1967.
- [71] B. Vazquez-Santos, E. Geissler, K. Laszlo, R. J.-N., A. Martinez-Alonso, and J. Tascon, “Graphitization of highly porous carbons derived from poly(p-phenylene benzobisoxazole),” *Carbon*, vol. 50, pp. 2929–40, 2012.
- [72] M. Inagaki, *New Carbons - Control of Structure and Functions*. Elsevier, 2000.
- [73] C. de Tomas, I. Suarez-Martinez, and N. Marks, “Graphitization of amorphous carbons : A comparative study of interatomic potentials,” *Carbon*, vol. 50, pp. 2929–40, 2016.

- [74] S. Bonnamy, "Carbonization of various precursors. effect of heating rate part i : Optical microscopy studies," *Carbon*, vol. 37, pp. 1691–705, 1999.
- [75] S. Bonnamy, "Carbonization of various precursors. effect of heating rate part ii : Transmission electron microscopy and physicochemical studies," *Carbon*, vol. 37, pp. 1707–24, 1999.
- [76] X. Bourrat, A. Oberlin, and J. Escalier, "Sulphur behaviour during asphalt heat-treatment," *Fuel*, vol. 66, pp. 542–50, 1987.
- [77] J. Adjizian, C. Latham, S. Oberg, P. Briddon, and M. Heggie, "DFT study of the chemistry of sulfur in graphite, including interactions with defects, edges and folds," *Carbon*, vol. 62, pp. 256–62, 2013.
- [78] J. Kipling, P. Shooter, and R. Young, "The effect of sulphur on the graphitization of carbons derived from polyvinyl chloride-sulphur systems," *Carbon*, vol. 4, pp. 333–8, 1966.
- [79] P. Harris and S. Tsang, "High-resolution electron microscopy studies of non-graphitizing carbons," *Philosophical Magazine A*, vol. 76, pp. 667–77, 1997.
- [80] H. Terrones and A. Mackay, "The geometry of hypothetical curved graphite structures," *Carbon*, vol. 30, pp. 1251–60, 1992.
- [81] S. Mrozowski, *Kinetics of high temperature processes*. M.I.T. Tech Press, 1959.
- [82] S. Mizushima, "Rate of graphitization of carbon (petroleum coke)," in *Fifth Carbon Conference*. Pergamon Press, 1963, pp. 439–47.
- [83] D. Fischbach, "Kinetics of high temperature structural transformations in pyrolytic carbons," *Applied Physics Letters*, vol. 3, pp. 168–70, 1963.
- [84] D. Fischbach, "Kinetics of graphitization of a petroleum coke," *Nature*, vol. 200, pp. 1281–3, 1963.
- [85] T. Noda, M. Inagaki, and T. Sekiya, "Kinetic studies of the graphitization process. i. effect of ambient gas phase on the rate of graphitization," *Carbon*, vol. 3, pp. 175–80, 1965.
- [86] A. Pacault and G. Henry, "Carbon diamagnetism and graphitization process," *Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C : Sciences Chimiques*, vol. 264, pp. 1160–4, 1967.
- [87] H. Murty, D. Biederman, and E. Heintz, "Kinetics of graphitization. i. activation energies," *Carbon*, vol. 7, pp. 667–81, 1969.
- [88] H. Gasparoux, Ph.D. dissertation, Université de Bordeaux, 1965.

- [89] J. Rouillon, Ph.D. dissertation, Université de Bordeaux, 1967.
- [90] G. Dienes, “Mechanism for self-diffusion in graphite,” *Journal of Applied Physics*, vol. 23, pp. 1194–200, 1952.
- [91] J. Ma, D. Alfe, A. Michaelides, and E. Wang, “Stone-wales defects in graphene and other planar sp²-bonded materials,” *Physical Review B*, vol. 80, pp. 0334071–4, 2009.
- [92] W. Wu, J. Yin, W. Xie, W. Zhang, B. Wu, Y. Jiang, P. Zhang, and Y. Ding, “Effect of vacancy distribution on the relaxation properties of graphene : a molecular dynamics study,” *Micro and Nano Letters*, vol. 10, pp. 693–5, 2015.
- [93] M. Monthieux and J.-C. Charlier, “Giving credit where credit is due : The Stone(Thrower) Wales designation revisited,” *Carbon*, vol. 75, pp. 1–4, 2014.
- [94] G. Toulouse and P. Pfeuty, *Introduction au groupe de renormalisation et a ses applications*. Presses Universitaires de Grenoble, 1975.
- [95] T. Holland and R. Powell, “Thermodynamics of order-disorder in minerals : 1. symmetry formalism applied to minerals of fixed composition,” *American Mineralogist*, vol. 81, pp. 1413–1424, 1996.
- [96] G. Lebon, D. Jou, and J. Casas-Vazquez, *Understanding Non-equilibrium Thermodynamics*. Springer, 2008.
- [97] L. Onsager, “Reciprocal relations in irreversible processes,” *Phys. Rev.*, vol. 37, pp. 405–26, 1931.
- [98] I. Prigogine, *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*. Interscience, 1961.
- [99] S. de Groot and P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics*. North-Holland, 1962.
- [100] I. Gyarmati, *Non-Equilibrium Thermodynamics*. Springer, 1970.
- [101] E. Bray, *Aluminum*. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 2015.
- [102] *L’aluminium au Québec : Une industrie de classe mondiale en péril*. Association de l’aluminium du Canada, 2013.
- [103] G. Girault, S. Petit, J. Rheault, D. Mercereau, and B. Verzat, “Use of the life cycle assessment methodology to support sustainable aluminum production and technology developments,” *Light Metals*, pp. 523–8, 2015.
- [104] W. Haupin, “Interpreting the components of cell voltage,” *Light Metals*, pp. 531–7, 1998.
- [105] S. Mrozowski, “Semiconductivity and diamagnetism of polycrystalline graphite and condensed ring systems,” *Physical review*, vol. 85, pp. 609–20, 1952.

- [106] H. Honda, Y. Sanada, and T. Furuta, "Mechanical and thermal properties of heat treated coals," *Carbon*, vol. 3, pp. 421–8, 1966.
- [107] J. Thonstad, "The electrode reaction on the C, CO₂ electrode in cryolite-alumina melts-i. steady state measurements," *Electrochimica Acta*, vol. 15, pp. 1569–80, 1970.
- [108] J. Thonstad, "On the anode gas reactions in aluminum electrolysis, ii," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 111, pp. 959–65, 1964.
- [109] P. Drossbach, "Electrometallurgy of aluminum," *Electrochimie*, vol. 42, pp. 65–70, 1936.
- [110] H. Predel, "Petroleum coke," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2014, pp. 1–21.
- [111] T. Peters, R. Jenkins, A. Scaroni, and P. Walker, "The importance of carbonization conditions on the character of phenanthrene coke and its graphitizability," *Carbon*, vol. 29, pp. 981–90, 1991.
- [112] J. Abrahamson, "The surface energies of graphite," *Carbon*, vol. 11, pp. 337–62, 1973.
- [113] B. E. Warren, "X-ray diffraction in random layer lattices," *Physical review*, vol. 59, pp. 693–8, 1941.
- [114] S. Mrozowski, "Mechanical strength, thermal expansion and structure of cokes and carbons," in *Proceedings 1st and 2nd Conferences on Carbon*. Waverly Press, 1956, pp. 31–45.
- [115] M. Inagaki, A. Oberlin, and T. Noda, "Structural changes of graphitizing carbons during graphitization - review," *Tanso*, vol. 81, pp. 68–72, 1975.
- [116] D. Stull and H. Prophet, "JANAF thermochemical tables." U.S. Department of Commerce, 1985.
- [117] I. Rannou, V. Bayot, and M. Lelaurain, "Structural characterization of graphitization process in pyrocarbons," *Carbon*, vol. 32, pp. 833–43, 1994.
- [118] H. Saadaoui, J. Roux, S. Flandrois, and B. Nysten, "Graphitization of pyrocarbons : An STM study," *Carbon*, vol. 31, pp. 481–6, 1993.
- [119] T. Hamada, M. Furuyama, Y. Sajiki, and T. Tomioka, "Structures and electric properties of pitch-based carbon fibers heat-treated at various temperatures," *Journal of Materials Research*, vol. 5, pp. 570–7, 1990.
- [120] M. Endo, Y. Kim, T. Hayashi, T. Yanagisawa, H. Muramatsu, M. Ezaka, H. Terrones, M. Terrones, and M. Dresselhaus, "Microstructural changes induced in "stacked cup" carbon nanofibers by heat treatment," *Carbon*, vol. 41, pp. 1941–7, 2003.

- [121] N. Iwashita and M. Inagaki, "Relations between structural parameters obtained by X-ray powder diffraction of various carbon materials," *Carbon*, vol. 31, pp. 1107–13, 1993.
- [122] J. Goma, "Évolution thermique d'une couche mince de carbone : Variation du potentiel de sortie et structure cristalline," Ph.D. dissertation, Université d'Orléans, 1978.
- [123] J. Maire, "Recherche sur le phénomène de la graphitization," Ph.D. dissertation, Thèse d'état Paris Schiffer, 1967.
- [124] D. B. Fischbach, "The graphitization process," *Tanso*, vol. 63, pp. 115–20, 1970.
- [125] M. Dresselhaus and R. Kalish, *Ion implantation in diamond, graphite and related materials*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992.
- [126] T. Venkatesan, B. Elman, G. Braunstein, M. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, "Ion channeling studies of regrowth kinetics of disordered surface layers on graphite," *Journal of Applied Physics*, vol. 56, pp. 3232–40, 1984.
- [127] B. Elman, G. Braunstein, M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, T. Venkatensan, and J. Gibson, "Observation of two-dimensional ordering in ion-damaged graphite during post-implantation annealing," *Physical Review B*, vol. 29, pp. 4703–8, 1984.
- [128] S. Bernard, O. Beyssac, K. Benzerara, N. Findling, G. Tzvetkov, and G. Brown Jr., "XANES, Raman and XRD study of anthracene-based cokes and saccharose-based chars submitted to high-temperature pyrolysis," *Carbon*, vol. 48, pp. 2506–16, 2010.
- [129] L. Cancado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. Kim, H. Mizusaki, N. Speziali, A. Jorio, and M. Pimenta, "Measuring the degree of stacking order in graphite by Raman spectroscopy," *Carbon*, vol. 46, pp. 272–5, 2008.
- [130] M. Inagaki, "Chapter 2 : Highly oriented graphites," in *New Carbons - Control of Structure and Functions*. Elsevier, 2000.
- [131] E. Bruneton, C. Tallaron, N. Gras-Naulin, and A. Cosculluela, "Evolution of the structure and mechanical behaviour of a carbon foam at very high temperatures," *Carbon*, vol. 40, pp. 1919–27, 2002.
- [132] R. Beatty, "Graphitization kinetics of fluidized-bed pyrolytic carbons," Ph.D. dissertation, Oak Ridge National Laboratory, 1975.
- [133] A. Oberlin and F. Rousseaux, "Graphitisation partielle de quelques carbones durs. etude en microscopie et microdiffraction électroniques," *J. Appl. Cryst.*, vol. 1, pp. 218–26, 1968.
- [134] A. Oberlin and J. Rouchy, "Graphitization of hard carbons by means of iron powder addition (electron microscopy and diffraction studies)," in *Proceedings of the 9th Conference Carbon*, 1969, vol. SS35, pp. 171–2.

- [135] H. Honda, K. Kobayashi, and S. Sugawara, "X-ray characteristics of non-graphitizing-type carbon," *Carbon*, vol. 6, pp. 517–23, 1968.
- [136] E. Loebner, "Thermoelectric power, electrical resistance, and crystalline structure of carbons," *Physical Review*, vol. 102, pp. 46–57, 1956.
- [137] R. Saxena and R. Bragg, "Kinetics of graphitization in glassy carbon," *Carbon*, vol. 16, pp. 373–6, 1978.
- [138] D. Baker and R. Bragg, "One-dimensionality in glassy carbon," *Physical Review B*, vol. 28, pp. 2219–21, 1983.
- [139] H. Gasparoux and J. Prost, "Magnetic and structural properties of a 1600 c pyrocarbon deposit," *Carbon*, vol. 7, p. 724, 1969.
- [140] J. Prost and H. Gasparoux, "Proprietes magnetiques et structurales d'un pyrocarbone depose a 1600 c," *Revue de Chimie Minerale*, vol. 6, pp. 275–92, 1969.
- [141] F. Grondvold, "Heat capacities in critical regions," *Pure and Appl. Chem.*, vol. 47, pp. 251–66, 1976.
- [142] E. Fitzer and S. Weisenburge, "Graphitization studies by in situ X-ray technique," *Carbon*, vol. 12, pp. 657–66, 1974.
- [143] C. Kim, T. Fujino, K. Miyashita, T. Hayashi, M. Endo, and M. Dresselhaus, "Microstructure and electrochemical properties of boron-doped mesocarbon microbeads," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 147, pp. 1257–64, 2000.
- [144] E. Heintz, "Crystallite growth and ordering of cokes in the pre-graphitization temperature range," in *Proceedings of the Fifth London International Carbon and Graphite Conference*, 1978, pp. 575–87.
- [145] I. Suarez-Ruiz and A. Garcia, "Optical parameters as a tool to study the microstructural evolution of carbonized anthracites during high-temperature treatment," *Energy and Fuels*, vol. 21, pp. 2935–41, 2007.
- [146] D. Gonzalez, M. Montes-Moran, and A. Garcia, "Graphite materials prepared from an anthracite : a structural characterization," *Energy and Fuels*, vol. 17, pp. 1324–9, 2003.
- [147] M. Okada, M. Tatsumi, and N. Ohta, "Kinetic studies on the changes in structural and physical properties of isotropic graphite during graphitization," *Tanso*, vol. 252, pp. 54–62, 2012.
- [148] Y. Hishiyama and Y. Kaburagi, "Parametrical representation of graphitization degree and preferred orientation of graphitizing cokes by magnetoresistance," *Tanso*, vol. 98, pp. 89–95, 1979.

- [149] M. Akezuma, K. Okuzawa, K. Esumi, K. Meguro, and H. Honda, "Physicochemical properties of quinoline-soluble and quinoline-insoluble mesophases," *Carbon*, vol. 25, pp. 517–22, 1987.
- [150] H. Fujimoto, "The production method of mesocarbon microbeads and their application," *Tanso*, vol. 241, pp. 10–4, 2010.
- [151] H. Akamatu, H. Inokuchi, H. Takahashi, and Y. Matsunaga, "Studies on the graphitization. i. changes of crystallinity, diamagnetic susceptibility and electrical conductivity in the process of graphitization," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 29, pp. 574–81, 1956.
- [152] J. Okada, A. Sekiguchi, and T. Ishii, "Effect of rapid heat treatment on the properties of carbon," in *Fifth Carbon Conference*. Pergamon Press, 1961, pp. 497–502.
- [153] M. Inagaki, H. Tachikawa, T. Nakahashi, H. Konno, and Y. Hishiyama, "The chemical bonding state of nitrogen in kapton-derived carbon film and its effect on the graphitization process," *Carbon*, vol. 36, pp. 1021–5, 1998.
- [154] E. Belisle, Z. Huang, S. Le Digabel, and A. Gheribi, "Evaluation of machine learning interpolation techniques for prediction of physical properties," *Computational Materials Science*, vol. 98, pp. 170–7, 2015.
- [155] J. Nash and J. Sutcliffe, "River flow forecasting through conceptual models part I a discussion of principles," *Journal of Hydrology*, vol. 10, pp. 282–90, 1970.
- [156] J. Bland and D. Altman, "Statistical methods for assessing agreement between two methods of clinical measurement," *Lancet*, vol. i, pp. 307–10, 1986.
- [157] T. Chieu, M. Dresselhaus, and M. Endo, "Raman studies of benzene-derived graphite fibers," *Physical Review B*, vol. 26, pp. 5867–77, 1982.
- [158] H. Honda, K. Egi, S. Toyoda, Y. Sanada, and T. Furuta, "Electronic properties of heat treated coals," *Carbon*, vol. 1, pp. 155–64, 1964.
- [159] S. Sato, K. Kawamata, H. Awaji, M. Osawa, and M. Manaka, "Thermal shock resistance and fracture toughness during the graphitization process," *Carbon*, vol. 19, pp. 111–18, 1981.
- [160] A. Savvatimskiy, "Stationary experiments on physical carbon properties (enthalpy and thermodynamic functions) against temperature," in *Carbon at High Temperatures*. Springer International Publishing Switzerland, 2015, pp. 83–94.
- [161] P. Ouzilleau, A. Gheribi, and P. Chartrand, "The graphitization temperature threshold analyzed through a second-order structural transformation," *Carbon*, vol. 109, pp. 896–908, 2016.

- [162] R. Vander Wal, A. Tomasek, K. Street, D. Hull, and W. Thompson, "Carbon nanostructure examined by lattice fringe analysis of high-resolution transmission electron microscopy images," *Applied Spectroscopy*, vol. 58, pp. 230–7, 2004.
- [163] K. Lafdi, S. Bonnamy, and A. Oberlin, "Anisotropic pitch-based carbon fibers carbonization and graphitization (radial-with-wedge i1 and radial i2 types)," *Carbon*, vol. 30, pp. 533–49, 1992.
- [164] L. Landau and E. Lifshitz, *Theory of Elasticity*, 2nd ed. Pergamon Press, 1970.
- [165] T. Nihira and T. Iwata, "Temperature dependence of lattice vibrations and analysis of the specific heat of graphite," *Physical Review B*, vol. 68, pp. 1343051–16, 2003.
- [166] V. Gobre and A. Tkatchenko, "Scaling laws for Van der Waals interactions in nanostructured materials," *Nature Communications*, vol. 4, pp. 23411–6, 2013.
- [167] P. Ouzilleau, A. E. Gheribi, and P. Chartrand, "Prediction of CO₂ / CO formation from the (primary) anode process in aluminium electrolysis using an electrothermodynamic model (for coke crystallites)," *Electrochimica Acta*, vol. 259, pp. 916–29, 2018.
- [168] P. Ouzilleau, A. E. Gheribi, and P. Chartrand, "Thermodynamic description of graphitizable carbons and the irreversible graphitization process," *Carbon*, vol. 132, pp. 556–64, 2018.
- [169] M. Villey, A. Oberlin, and A. Combaz, "Influence of elemental composition on carbonization pyrolysis of sporopollenin and lignite as models of kerogens," *Carbon*, vol. 17, pp. 77–86, 1979.
- [170] X. Bourrat, A. Oberlin, and J. Escalier, "Microtextutre and structure of semi-cokes and cokes," *Fuel*, vol. 65, pp. 1490–500, 1986.
- [171] K. Zaghib, M. Dontigny, A. Guerfi, P. Charest, I. Rodrigues, A. Mauger, and C. Julien, "Safe and fast-charging li-ion battery with long shelf life for power applications," *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 3949–54, 2011.
- [172] H. Coromina, D. Walsh, and R. Mokaya, "Biomass-derived activated carbon with simulatenously enhanced /ceCO₂ uptake for both pre and post combustion capture applications," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, pp. 280–9, 2016.
- [173] L. Ban, D. Crawford, and H. Marsh, "Lattice resolution electron microscopy in structural studies of non-graphitizing carbons from polyvinylidene chloride (pvdc)," *J. Appl. Cryst.*, vol. 8, pp. 415–20, 1975.
- [174] J. Diaz, G. Paolicelli, S. Ferrer, and F. Comin, "Separation of the sp³ and sp² components in the c1s photoemission spectra of amorphous carbon films," *Physical Review B*, vol. 54, pp. 8064–69, 1996.

- [175] A. Botan, F. Ulm, P. R.J.M., and B. Coasne, “Bottom-up model of absorption and transport in multiscale porous media,” *Physical Review E*, vol. 91, pp. 0321331–10, 2015.
- [176] W. Wu, J. Yin, W. Xie, W. Zhang, B. Wu, Y. Jiang, P. Zhang, and Y. Ding, “Effect of vacancy distribution on the relaxation properties of graphene : a molecular dynamics study,” *Micro and Nano Letters*, vol. 10, pp. 693–5, 2015.
- [177] H. Cheng, H. Endo, T. Okabe, K. Saito, and G. Zheng, “Graphitization behaviour of wood ceramics and bamboo ceramics as determined by X-ray diffraction,” *The Journal of Porous Materials*, vol. 6, pp. 233–7, 1999.
- [178] S. Yamada, H. Sato, and T. Ishii, “Eigenschaften und verwendung von glasartigem kohlenstoff,” *Carbon*, vol. 2, pp. 253–60, 1964.
- [179] C. Kim and K. Yang, “Heat treatment temperature effect on structural and chemical properties of pvdc-based disordered carbons,” *Journal of materials science*, vol. 38, pp. 2987–91, 2003.
- [180] K. Kobayashi, S. Sugawara, S. Toyoda, and H. Honda, “An X-ray diffraction study of phenol-formaldehyde resin carbons,” *Carbon*, vol. 6, pp. 359–63, 1968.
- [181] L. Pesin and E. Baitinger, “A new structural model of glass-like carbons,” *Carbon*, vol. 40, pp. 295–306, 2002.
- [182] F. Rousseaux and D. Tchoubar, “Structural evolution of a glassy carbon as a result of thermal treatment between 1000 et 2700 c - ii,” *Carbon*, vol. 15, pp. 63–8, 1977.
- [183] P. Walker, H. McKinstry, and J. Pustinger, “X-ray diffraction studies on carbon gasification,” *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 46, pp. 1651–8, 1954.
- [184] N. Iwashita, C. Park, H. Fujimoto, M. Shiraishi, and M. Inagaki, “Corrigendum to specification for a standard procedure of X-ray diffraction measurements on carbon materials carbon 42 (2004)701–714,” *Carbon*, vol. 42, p. 2131, 2004.
- [185] D. Rogich and G. Matos, “The global flow of metals and minerals,” U.S. Geological Survey, Tech. Rep. Open-File Report 2008-1355, 2008.
- [186] E. Bray, “Aluminum,” U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, Tech. Rep., 2016.
- [187] “The environmental footprint of semifinished aluminum products in north america : A life cycle assessment report,” The Aluminum Association, Tech. Rep., 2013.
- [188] G. Girault, S. Petit, J. Rheault, D. Mercereau, and B. Verzat, “Use of the life cycle assessment methodology to support sustainable aluminum production and technology developments,” *Light Metals*, pp. 523–528, 2015.

- [189] J. Olivier, G. Janssens-Maenhout, M. Muntean, and J. Peters, “Trends in global CO₂ emissions : 2015 report,” PBL Netherlands Environmental Assessment Agency, Tech. Rep. 1803, 2015.
- [190] O. Badr and S. Probert, “Sinks and environmental impacts for atmospheric carbon monoxide,” *Applied Energy*, vol. 50, pp. 339–372, 1995.
- [191] D. Lashof and D. Ahuja, “Relative contributions of greenhouse gas emissions to global warming,” *Nature*, vol. 334, pp. 529–531, 1990.
- [192] K. Grjotheim, C. Krohn, M. Malinovsky, K. Matiasovsky, and J. Thonstad, *Aluminium Electrolysis Fundamentals of the Hall-Heroult Process*, 2nd ed. Dusseldorf : Aluminium-Verlag, 1982.
- [193] R. Thorne, C. Sommerseth, A. Ratvik, S. Rorvik, E. Sandnes, L. Lossius, H. Linga, and A. Svensson, “Correlation between coke type, microstructure and anodic reaction overpotential in aluminium electrolysis,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 162, pp. E296–E306, 2015.
- [194] E. Dewing and E. van der Kouwe, “Anodic phenomena in cryolite-alumina melts 1. overpotentials at graphite and baked carbon electrodes,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 122, pp. 358–363, 1975.
- [195] J. Thonstad, P. Fellner, G. Martin, J. Haarberg, H. Kvande, and A. Sterten, *Aluminium Electrolysis Fundamentals of the Hall-Heroult Process*, 3rd ed. Dusseldorf : Aluminium-Verlag, 2001.
- [196] A. Silny and T. Utigard, “Determination of the factors which control the CO / CO₂ ratio of the anode gas,” *Light Metals*, pp. 205–211, 1995.
- [197] H. Ginsberg and H. Wrigge, “Anodic and cathodic current efficiency in the fusion electrolysis of aluminum,” *Metall*, vol. 26, pp. 997–1007, 1972.
- [198] E. Frazer and B. Welch, “Reactions occurring at the anode during aluminum electrolysis,” *Proceedings Australasian Institute of Mining and Metallurgy*, pp. 17–22, 1976.
- [199] G. Houston and H. Oye, “Consumption of anode carbon during aluminium electrolysis (I),” *Aluminium*, vol. 61, pp. 251–254, 1985.
- [200] S. Hume, M. Utley, and B. Welch, “The influence of low current densities on anode performance,” *Light Metals*, pp. 687–692, 1992.
- [201] R. Thorne, C. Sommerseth, S. A., E. Sandnes, L. Lossius, H. Linga, and A. Ratvik, “Understanding anode overpotential,” *Light Metals*, pp. 1213–1217, 2014.
- [202] R. Farr-Wharton, B. Welch, R. Hannah, R. Dorin, and H. Gardner, “Chemical and electrochemical oxidation of heterogeneous carbon anodes,” *Electrochimica Acta*, vol. 25, pp. 217–221, 1980.

- [203] S. Jarek and J. Thonstad, "Double-layer capacitance and polarization potential of baked carbon anodes in cryolite-alumina melts," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 17, pp. 1203–1212, 1987.
- [204] A. Silny, M. Korenko, V. Danek, and M. Chrenkova, "Carbon consumption during laboratory aluminium electrolysis," *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. 45, pp. 275–282, 2006.
- [205] M. Hasegawa and K. Nishidate, "Semiempirical approach to the energetics of interlayer binding in graphite," *Physical Review B*, vol. 70, pp. 2054311–7, 2004.
- [206] H. Takagi, K. Maruyama, N. Yoshizawa, Y. Yamada, and Y. Sato, "XRD analysis of carbon stacking structure in coal during heat treatment," *Fuel*, vol. 83, pp. 2427–2433, 2004.
- [207] N. Winter and F. Ree, "Carbon particle phase stability as a function of size," *Journal of Computer-Aided Materials Design*, vol. 5, pp. 279–294, 1998.
- [208] S. Mukherji, S. Singh, R. Kapoor, and D. R., *Organic chemistry*. New Age International, 2010, vol. 10.
- [209] R. Heyrovská, "Various carbon to carbon bond lengths interrelated via the golden ratio, and their linear dependence on bond energies," *Physics arXiv.org, e-Print Archive*, pp. 1–11, 2008.
- [210] M. Scheer, R. Bilodeau, C. Brodie, and H. Haugen, "Systematic study of the stable states of c-, si-, ge- and sn- via infrared laser spectroscopy," *Phys Rev A*, vol. 58, pp. 2844–56, 1998.
- [211] O. Boltalina and T. Nakajima, *New Fluorinated Carbons : Fundamentals and Applications : Progress in Fluorine Science Series*. Elsevier, 2016.
- [212] W. Gebarowski, C. Sommerseth, A. Ratvik, E. Sandnes, L. Lossius, H. Linga, and A. Svensson, "Interfacial boundary between carbon anodes and molten salt electrolyte," *Light Metals*, pp. 833–888, 2016.
- [213] J. Thonstad, "Double layer capacity of graphite in cryolite-alumina melts and surface area changes by electrolyte consumption of graphite and baked carbons," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 2, pp. 315–319, 1973.
- [214] W. Haupin, "Interpreting the components of cell voltage," *Light Metals*, pp. 531–537, 1998.
- [215] R. Thorne, C. Sommerseth, A. Ratvik, S. Rorvik, E. Sandnes, L. Lossius, H. Linga, and A. Svensson, "Bubble evolution and anode surface properties in aluminium electrolysis," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 162, pp. E104–E114, 2015.

- [216] M. Inagaki, S. Harada, T. Sato, T. Nakajima, Y. Horino, and K. Morita, "Carbonization of polyimide film kapton," *Carbon*, vol. 27, pp. 253–257, 1989.
- [217] J. Figueiredo, M. Pereira, M. Freitas, and J. Orfao, "Modification of the surface chemistry of activated carbons," *Carbon*, vol. 37, pp. 1379–1389, 1999.
- [218] E. Frackowiak and F. Beguin, "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitators," *Carbon*, vol. 39, pp. 937–50, 2001.
- [219] J. Thonstad, "The electrode reaction on the C, CO₂, electrode in cryolite-alumina melts-ii impedance measurements," *Electrochimica Acta*, vol. 15, pp. 1581–1595, 1970.
- [220] R. Berman and T. Brown, "Heat capacity of minerals in the system Na₂O-K₂O-CaO-MgO-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-H₂O-CO₂ : representation, estimation, and high temperature extrapolation," *Contributions to Mineralogy and Petrology*, vol. 89, pp. 168–183, 1985.
- [221] J. Thonstad and E. Sandnes, "Formation of CO₂ and CO on carbon anodes in molten salts," in *Molten Salts Chemistry and Technology*, J. Thonstad and E. Sandnes, Eds. John Wiley and Sons, 2014.
- [222] J. Nash and J. Sutcliffe, "Rive flow forecasting through conceptual models part i a discussion of principles," *J. Hydrol.*, vol. 10, pp. 282–290, 1970.
- [223] C. Johnson, J. Patrick, and M. Thomas, "Characterization of coal chars by Raman spectroscopy, X-ray diffraction and reflectance measurements," *Fuel*, vol. 65, pp. 1284–1290, 1986.
- [224] E. Evans, J. Jenkins, and J. Thomas, "Direct electron microscopic studies of graphitic regions in heat-treated coals and coal extracts," *Carbon*, vol. 10, pp. 637–642, 1972.
- [225] K. Jacob and S. Seetharaman, "Thermodynamic stability of metallurgical coke relative to graphite," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 25B, pp. 149–51, 1994.